4990

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN,
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG,
W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

SECHSUNDFÜNFZIGSTER BAND

MIT EINER HELIOGRAVURE VON STANISLAV CANNIZZARO

1 TAFEL UND 109 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1906

Inhalt des sechsundfünfzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 17. April 1906.

Referate.

Bücherschau.

Heft 2.

Ausgegeben am 17. Juli 1906.

Bücherschau.

Heft 3.

Ausgegeben am 31. Juli 1906.

Bücherschau.

Heft 4.

Ausgegeben am 17. August 1906.

Bücherschau.

Heft 5.

Ausgegeben am 7. September 1906.

Heft 6.

Ausgegeben am 28. September 1906.

Über die Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnhalogenüre.

(Zweite Mitteilung.)

Von

Heinrich Goldschmidt und Einar Sunde.

In der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand[1]) wurden die Gesetze entwickelt, nach welchen die bekannte Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnchlorür und Salzsäure, resp. Zinnbromür und Bromwasserstoffsäure verläuft. Es wurde an einem nicht unbedeutenden Versuchsmaterial gezeigt, dass die folgenden Beziehungen gelten:

1. Bei konstant gehaltener Konzentration der Salzsäure, resp. Bromwasserstoffsäure verläuft die Reaktion zwischen dem Nitrokörper und dem Zinnhalogenür als Reaktion zweiter Ordnung.

2. Wird die Konzentration des Säurezusatzes geändert, so ändert sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit, und zwar besteht angenähert Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Säurekonzentration.

3. Zinnbromür und Bromwasserstoffsäure bewirken die Reduktion eines Nitrokörpers ungefähr achtmal so schnell wie Zinnchlorür und Chlorwasserstoffsäure von derselben Konzentration.

Aus diesen Beobachtungen liess sich ableiten, dass die experimentell beobachtete Geschwindigkeit die Geschwindigkeit des Übergangs des Nitrokörpers in einen Nitrosokörper ist, welches die erste Phase der Reduktion darstellt. Der weitere Übergang des Nitrosokörpers in die Hydroxylamin- und schliesslich in die Amidoverbindung muss mit einer im Verhältnis zur Geschwindigkeit der ersten Reaktionsphase unendlich grossen Geschwindigkeit verlaufen. Weiter lässt sich der Schluss ziehen, dass nicht, wie bis dahin angenommen wurde, das Stannoion das Wirksame bei der Reduktion ist, sondern komplexe Verbindungen $SnCl_3H$ oder $SnBr_3H$, resp. die Anionen $SnCl_3'$ und $SnBr_3'$.

Die neuen Untersuchungen, deren Resultate hier mitgeteilt werden sollen, wurden zunächst in der Absicht begonnen, die oben aufgezählten Gesetzmässigkeiten an einer noch grössern Anzahl von Nitrokörpern zu

[1]) Diese Zeitschr. 48, 435 (1904).

prüfen. So wurden zunächst *m*- und *o*-Nitrophenol untersucht, um die Reduktionsgeschwindigkeit dieser Körper mit dem des früher bearbeiteten *p*-Nitrophenols vergleichen zu können, dann *o*- und *p*-Nitrobenzolsulfosäure, da vorher nur die *m*-Verbindung untersucht worden war, endlich *o*- und *m*-Nitrobenzaldehyd. Die beiden Nitrophenole und das *m*-Nitrobenzaldehyd zeigten ein völlig normales Verhalten. Die beiden Nitrobenzolsulfosäuren erwiesen sich insofern abweichend, als bei stärkern Salzsäurekonzentrationen der Zuwachs der Reduktionsgeschwindigkeiten viel grösser war als dem Proportionalitätsgesetz entspricht. Bei Säurekonzentrationen, die 1-norm. nicht überstiegen, war hingegen Proportionalität vorhanden. Es sei gleich bemerkt, dass es uns nicht gelungen ist, dieses abnorme Verhalten mit Sicherheit aufzuklären. Die Versuche, die wir in dieser Richtung anstellten, sind weiter unten mitgeteilt. Es ist vielleicht möglich, dass neben der Verbindung $SnCl_3H$ auch eine Verbindung $SnCl_4H_2$ in der stark salzsauern Lösung des Zinnchlorürs enthalten ist, wie ja auch S. W. Young[1]) eine solche annimmt, und dass diese die genannten Sulfosäuren mit viel grösserer Geschwindigkeit reduziert, als die Verbindung $SnCl_3H$, während vielleicht bei den übrigen Nitrokörpern die Einwirkung der beiden Zinnchlorür—Salzsäureverbindnngen mit ungefähr derselben Geschwindigkeit vor sich geht. Dies ist einstweilen nur Hypothese. Es sei übrigens darauf hingewiesen, dass auch die *m*-Nitrobenzolsulfosäure, wie in der ersten Mitteilung gezeigt wurde, das Proportionalitätsgesetz weniger scharf befolgt, als die übrigen dort behandelten Nitroverbindungen.

Auch das *o*-Nitrobenzaldehyd zeigt starke Abweichungen in derselben Richtung, wie weiter unten gezeigt wird. Aber dieser Stoff erweist sich auch in anderer Hinsicht abnorm. Während nämlich bei allen übrigen untersuchten Nitrokörpern zur Reduktion einer Nitrogruppe drei Moleküle Zinnhalogenür verbraucht werden, reagiert *o*-Nitrobenzaldehyd nur mit zwei Molekülen. Sind diese verbraucht, so geh die Einwirkung des dritten Moleküls Stannoverbindung nur äusserst langsam vor sich. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung darin, dass *o*-Nitrobenzaldehyd nach der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\ CHO\end{matrix}\right. + 4H = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\ |\\ CH\end{matrix}\right\rangle O + 2H_2O$$

in Anthranil übergeführt wird, einen Körper, der nur schwierig von Stannoverbindungen weiter reduziert wird. Dieses Verhalten des *o*-Nitro-

[1]) Journ. Amer. Sec. **23**, 21 (1900).

benzaldehyds spricht für das Reduktionsschema, wie es besonders Haber für die Reduktion der Nitrokörper aufgestellt hat, und für welches weiter unten noch ein anderer Beweis erbracht wird[1]). Die Reduktion soll danach in drei Stufen verlaufen:

1. $R.NO_2 \rightarrow R.NO$
2. $R.NO \rightarrow R.NHOH$
3. $R.NHOH \rightarrow R.NH_2$.

Die Reduktion des *o*-Nitrobenzaldehyds zeigt nun, dass zunächst mit endlicher Geschwindigkeit, derjenigen, die wirklich gemessen wird, ein Nitrosokörper entstehen muss. Dies geht daraus hervor, dass die Reaktion in bezug auf Nitrokörper und Zinnchlorür von zweiter Ordnung ist. Die Bildung des Anthranils, des Anhydrids des *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds, beweist, dass der Nitrosokörper mit unendlich grosser Geschwindigkeit in die Hydroxylaminverbindung verwandelt wird. Diese geht nun mit einer Geschwindigkeit, welche die der weitern Reduktion übertrifft, in ihr Anhydrid über, das als ein handgreiflicher Beweis der Hydroxylaminzwischenstufe übrig bleibt.

Im weitern Verlauf der Arbeit zeigte es sich, dass ein Teil der Salzsäure durch Metallchloride ersetzt werden kann, ohne dass die Reduktionsgeschwindigkeit der Nitrokörper eine merkliche Änderung erfährt. Wie aus den Tabellen 37 und 38 hervorgeht, ist die Reduktionsgeschwindigkeit der *m*-Nitrobenzolsulfosäure dieselbe, ob die Lösung 1-norm. an Salzsäure ist, oder 0·5-norm. an Salzsäure, 0·5-norm. an Chlornatrium. Man kann mit dem Salzsäuregehalt noch mehr herunter, mit dem Kochsalzgehalt entsprechend mehr in die Höhe gehen, ohne eine Änderung der Geschwindigkeit zu erzielen. Vermindert man freilich den Säuregehalt zu sehr, so tritt im Verlauf der Reduktion früher oder später eine Rotfärbung der Reaktionsflüssigkeit auf, die auf Bildung von Azoverbindungen deutet. Wird an Stelle von Chlornatrium die äquivalente Menge Chlorbaryum zugesetzt (statt 0·5-norm. $NaCl$ 0·25-norm. $BaCl_2$), so wird dadurch an der Geschwindigkeit der Reduktion nichts geändert (Tabelle 42). Analoge Versuche mit *o*-Nitrobenzaldehyd ergaben gleichfalls, dass Ersatz von Salzsäure durch Chlornatrium keinen wesentlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, so dass man annehmen kann, dass hier ein allgemeines Gesetz

[1]) Diese Beweisführungen für das Habersche Reduktionsschema haben nur Geltung für die Reduktion in saurer Lösung. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei Anwendung alkalischer Reduktionsmittel an Stelle des Hydroxylaminderivats als Zwischenprodukt der Komplex $R.N=$ auftreten kann.

vorliegt, dahin lautend, dass nicht die Konzentration der freien Säure, resp. der Wasserstoffionen, das Ausschlaggebende ist, sondern die Konzentration der Halogenionen. Dies tritt besonders deutlich in dem Verhalten des dritten Körpers, den wir in dieser Richtung untersucht haben, des *o*-Nitranilins, hervor. Bei dieser Verbindung wirkt nämlich ein Zusatz von Chlornatrium gleichfalls beschleunigend, aber nicht in demselben Masse, wie der entsprechende Salzsäurezusatz. Wie in der ersten Mitteilung (Abschnitt E) gezeigt wurde, folgt *o*-Nitranilin nicht dem Proportionalitätsgesetz, und als Grund hierfür ergab es sich, dass die Einwirkung des Reduktionsmittels hauptsächlich an dem als salzsaures Salz vorhandenen Anteil des Nitrokörpers erfolgt. Indem Erhöhung der Salzsäurekonzentration die Hydrolyse des salzsauern *o*-Nitranilins zurückdrängt, wird gleichzeitig mit der Vergrösserung der Konzentration der komplexen Zinnverbindung auch die aktive Menge des Nitrokörpers vergrössert, und die Beschleunigung der Reaktion muss daher grösser sein, als dem Proportionalitätsgesetz entspricht. Chlornatrium aber kann die Hydrolyse des salzsauern *o*-Nitranilins nur unbedeutend beeinflussen, und daher kann in diesem speziellen Falle die Beschleunigung der Reaktion durch Kochsalzzusatz nicht dieselbe sein, wie die durch Salzsäurezusatz.

Die Wirkung des Chlornatriums bei der Reduktion durch Zinnchlorür wird man sich so vorzustellen haben, dass es ebenso, wie Salzsäure mit Zinnchlorür zu einer komplexen Verbindung $SnCl_3Na$ zusammentreten kann; andere Chloride können analoge Verbindungen liefern, Baryumchlorid z. B. $(SnCl_3)_2Ba$. Das allen gemeinsame Wirksame ist das Ion $SnCl_3'$. Damit ist die in der ersten Mitteilung offen gelassene Frage, ob die komplexe Verbindung als solche oder ihr Anion der aktive Stoff sei, beantwortet. Die Beobachtung, dass Metallchloride die Säure bei der Zinnchlorürreduktion ersetzen können ohne Herabminderung der Geschwindigkeit, ist vielleicht geeignet, sich bei solchen Reduktionsvorgängen, bei denen ein grosser Säureüberschuss durch Nebenwirkungen schädlich wirkt, nützlich zu erweisen.

Im weitern Verlauf unserer Arbeit sind wir der Frage näher getreten, wie sich die Zwischenprodukte, die zwischen dem Ausgangskörper, der Nitroverbindung und dem Endprodukt, der Aminoverbindung liegen, gegen die sauere Reduktionsmischung verhalten. Schon in der ersten Mitteilung wurde das Verhalten von Chinonoxim und Nitrosodimethylanilin gegen Zinnchlorür und Salzsäure untersucht (Abschnitt C), und es ergab sich, dass diese beiden Verbindungen momentan in *p*-Amidophenol, resp. *p*-Amidodimethylanilin verwandelt werden. Dar-

aus folgt, dass sowohl der Übergang der Nitrosoverbindung in die Hydroxylaminverbindung, wie die Reduktion der letztern zur Amidoverbindung mit unendlich grosser Geschwindigkeit verlaufen müssen.

Wir haben nun gefunden, dass der Übergang von der Nitroso- zur Hydroxylaminverbindung auch in andern Fällen mit unmessbar grosser Geschwindigkeit erfolgt, so dass dies als ein allgemein auftretendes Phänomen betrachtet werden kann, dass aber die Weiterreduktion des Hydroxylaminderivats nicht immer, wie bei den oben erwähnten Beispielen, unendlich schnell vor sich geht. Vielmehr zeigte es sich, dass die drei Hydroxylaminobenzolsulfosäuren und die 1, 2, 4 Hydroxylaminotoluolsulfosäure mit messbarer Geschwindigkeit weiter reduziert werden, wenn auch diese Geschwindigkeiten die des Übergangs von Nitro zu Nitroso weit übersteigen. Wir konnten nämlich durch Reduktion der Lösungen der Salze dieser Nitrosulfosäuren mit Zinkstaub und Essigsäure Lösungen der entsprechenden Hydroxylaminosulfosäuren erhalten, und die Konzentration letzterer Verbindungen konnte durch Eintragen der Lösungen in Jod—Jodkaliumlösungen und Zurücktitrieren des unveränderten Jods mit Thiosulfat bestimmt werden. Die Einwirkung des Jods verläuft nach der Gleichung:

$$R\langle {SO_3H \atop NHOH} + J_2 = 2\,HJ + R\langle {SO_3H \atop NO} .$$

Zur Abstumpfung der freien Säuren ist es gut, der Jod—Jodkaliumlösung Natriumacetat zuzusetzen. Werden die so dargestellten Lösungen von Nitrososulfosäuren mit stark angesäuerten Zinnchlorürlösungen versetzt, so verschwindet ihre intensiv grüne Farbe augenblicklich, und wird nun das Zinnchlorür mit Jodlösung zurücktitriert, was bei Anwesenheit von Salzsäure möglich ist, da dann das Jod nur sehr langsam auf die Hydroxylaminverbindung einwirkt, so zeigt sich ein Zinnverbrauch an, der ziemlich genau der Reaktion:

$$R\langle {SO_3H \atop NO} + 2\,H = R\langle {SO_3H \atop NHOH}$$

entspricht. Wird nun die Lösung abermals in die mit Natriumacetat versetzte Jodlösung gebracht, so zeigt sich wieder ein Jodverbrauch, der der Rückoxydation zu Nitrosokörpern entspricht, und nach Entfernung des überschüssigen Jods ist auch wieder die grüne Farbe da. Damit ist wohl unzweifelhaft bewiesen, dass bei der momentanen Einwirkung von Zinnchlorür die betreffenden Nitrosokörper nur bis zur Hydroxylaminoverbindung reduziert worden sind.

Die Reduktion der Hydroxylaminosulfosäuren zu den Aminoverbindungen hingegen:

$$R\begin{matrix}\diagup SO_3H \\ \diagdown NHOH\end{matrix} + 2H = H_2O + R\begin{matrix}\diagup SO_3H \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$$

ist eine mit messbarer Geschwindigkeit verlaufende Reaktion. Vermischt man die Lösungen der Hydroxylaminoverbindungen, die durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure aus den Lösungen der Nitrokörper erhalten werden, und deren Gehalt durch die oben erwähnte Behandlung mit Jod und Zurücktitrieren mit Thiosulfat bestimmt ist, mit einer Mischung von Zinnchlorür und Salzsäure oder Zinnbromür und Bromwasserstoff, so geht die weitere Reduktion zwar schnell vor sich, immerhin kann aber die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen werden. Man titriert mit $^1/_{10}$-norm. Jodlösung, was ganz gut geht, wenn genügend Salzsäure vorhanden ist. Die umlagernde Wirkung der Salzsäure machte sich bei den untersuchten Stoffen nicht bemerkbar. Wie besondere Versuche ergeben haben, geht diese Umlagerung bei Zimmertemperatur so langsam vor sich, dass sie nicht störend wirkt.

Die Reduktion der Hydroxylaminokörper verläuft als Reaktion zweiter Ordnung, wenn die Konzentration der Halogenwasserstoffsäure konstant gehalten wird. Wird die Säurekonzentration geändert, so ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit angenähert proportional damit. Zusatz von Chlornatrium, resp. Bromkalium wirkt angenähert ebenso stark, wie Erhöhung der Säurekonzentration. Wir dachten anfänglich, das Zinkacetat, das von der Darstellung her in den Lösungen der Hydroxylaminverbindungen enthalten ist, müsste einen Einfluss ausüben, da dieses einen Teil der Halogenwasserstoffsäure bindet, und wir haben daher jedesmal den Zinkgehalt bestimmt. Es zeigte sich aber, dass dies nicht der Fall ist, und gerade diese Beobachtung führte uns dazu, die Ersetzbarkeit der Säuren durch Halogenmetall festzustellen. Wird an Stelle von Zinnchlorür und Chlorwasserstoff Zinnbromür und Bromwasserstoff angewandt, so geht, wie bei der Reduktion der Nitrokörper, die Reaktion schneller vor sich. Das Verhältnis der mit Chlor- und Bromverbindungen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten ist hier aber ein anderes als bei den Nitrokörpern. Während bei diesen das Verhältnis $\frac{K_{Br}}{K_{Cl}}$ ungefähr 8 ist, ist es bei der Reduktion der Hydroxylaminderivate ungefähr 4. Wir konnten noch nicht mit Sicherheit feststellen, ob das Verhältnis $\frac{K_{Br}}{K_{Cl}}$ bei allen Hydroxylaminverbindungen konstant oder von der Natur derselben abhängig ist.

Hält man alles dieses zusammen, so sieht man, dass die Gesetze der Reduktion der N-Hydroxylaminderivate im grossen und ganzen dieselben sind, wie die der Reduktion der Nitrokörper. Das reduzierende Agens ist, wie bei diesen, nicht das Zinnhalogenür selbst, sondern ein Ion $SnCl_3'$, resp. $SnBr_3'$. Deren Konzentration ist den Konzentrationen des Zinnhalogenürs und der Halogenionen proportional, und so kommt die Geschwindigkeitsgleichung zustande:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)c,$$

worin a die Konzentration des Nitrokörpers, b die des Zinnhalogenürs und c die der Halogenionen bedeutet.

Durch die zuletzt besprochenen Versuchsergebnisse dürfte das oben gegebene dreistufige Reaktionsschema vollständig bewiesen sein. Die intermediäre Bildung der Nitrosoverbindung (Reaktionsstufe 1) folgt aus der Kinetik der Reduktion der Nitrokörper, wie oben schon bei der Besprechung der Anthranilbildung auseinandergesetzt ist. Aus der Nitrosoverbindung entsteht mit unmessbar grosser Geschwindigkeit der Hydroxylaminkörper (Reaktionsstufe 2), der gefasst und durch seine Oxydation zur Nitrosoverbindung nachgewiesen werden konnte, und der Hydroxylaminkörper geht endlich (Reaktionsstufe 3) in die Aminoverbindung über. Diese letzte Reaktion verläuft bei einigen Stoffen mit unendlich grosser Geschwindigkeit, wie z. B. bei den Hydroxylaminabkömmlingen des p-Nitrosophenols oder des p-Nitrosodimethylanilins, bei andern, wie z. B. bei den von uns untersuchten Hydroxylaminosulfosäuren geht sie hingegen mit einer messbaren Geschwindigkeit vor sich, die aber beträchtlich grösser ist, als die Geschwindigkeit der ersten Reaktionsstufe.

Experimenteller Teil.

A. Reduktionsversuche mit Nitrokörpern.

Die hier mitgeteilten Versuche wurden in nahezu der gleichen Weise vorgenommen, wie die in der ersten Mitteilung besprochenen. Die Lösungen der Nitrokörper wurden durch Einwägen bereitet, die des Zinnchlorürs durch Abmessen der berechneten Menge einer Lösung von bekanntem Gehalt, die unter beständiger Kontrolle gehalten wurde. Erwies sich darin ein merklicher Rückgang des Zinntiters, so wurde sie durch eine neue ersetzt. Die Salzsäure wurde in passender Weise auf beide Lösungen verteilt. Wenn die Lösungen im Thermostaten auf Temperatur gebracht waren, wurden sie gemischt, und es wurde sofort eine Probe entnommen, um den Zinngehalt zu kontrollieren. Der Salz-

säuregehalt wurde jedesmal in einer Probe von 10 ccm durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Natron und Phenolphtaleïn geprüft. Durch Abziehen der dem Zinnchlorür entsprechenden Menge Natron liess sich die Konzentration der freien Salzsäure finden. Die Reaktionsmischungen befanden sich stets unter einer Kohlensäureatmosphäre. Der Fortschritt der Reaktion wurde so bestimmt, dass die Einzelproben in eine abgemessene Menge $^1/_{10}$-norm. Jodlösung eingetragen und der Überschuss an Jod durch Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung entfernt wurde. Die Berechnung erfolgte allgemein nach den beiden Gleichungen für die Reaktion zweiter Ordnung. Die Bedeutung der Zeichen ist dieselbe, wie in der ersten Mitteilung. Die Versuchstemperatur war stets 25°.

1. *m*-Nitrophenol, $C_6H_4\overset{1}{O}H\overset{3}{N}O_2$.

Zur Anwendung kam ein völlig reines Präparat von Kahlbaum. Da *m*-Nitrophenol sich vor den übrigen Isomeren durch ziemliche Wasserlöslichkeit auszeichnet, so konnten grössere Konzentrationen angewandt werden.

Tabelle 1.

Nitrokörper = 0·0333-norm.
$SnCl_2$ = 0·1-norm. HCl = 1-norm.
12·5 ccm brauchten 25·0 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
2·0	2·00	23·00	1·31
5·3	5·05	19·95	1·43
7·5	6·75	18·25	1·48
21·7	12·85	12·15	1·46
25·6	13·94	11·06	1·46
46·2	17·18	7·82	1·43
93·9	20·35	4·65	1·40
117·5	21·05	3·95	1·36
145·0	21·70	3·30	1·36
		k im Mittel	1·41

Tabelle 2.

Nitrokörper = 0·0167-norm.
$SnCl_2$ = 0·05-norm. HCl = 1-norm.
25 ccm brauchten 25·1 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
6·5	3·15	21·85	1·33
21·3	8·33	16·67	1·41
30·0	10·30	14·70	1·40
45·0	12·88	12·12	1·42
54·0	14·04	10·96	1·42
69·5	15·54	9·46	1·42
117·3	18·35	6·65	1·41
141·3	19·15	5·85	1·39
168·3	20·00	5·00	1·42
		k im Mittel	1·40

Tabelle 3.

Nitrokörper = 0·0167-norm. $SnCl_2$ = 0·05-norm.
HCl = 2·0-norm. 25 ccm brauchten 25·07 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	ck
2·0	2·08	22·92	2·72
4·0	4·02	20·98	2·87
6·5	6·07	18·93	2·95
8·9	7·56	17·44	2·92
23·5	13·45	11·55	2·97

t in Stunden	x	$a-x$	ck
32·0	15·34	9·66	2·97
47·2	17·52	7·48	2·97
72·3	19·57	5·43	2·98
95·2	20·63	4·37	2·97

ck im Mittel 2·92
k = 1·46

Mittelwert aus allen Versuchen k = 1·42.

2. *o*-Nitrophenol, $C_6H_4\overset{1}{OH}\overset{2}{NO_2}$.

Ein durch Wasserdampfdestillation gereinigtes Handelspräparat kam zur Anwendung. Die Untersuchung des Körpers war insofern schwierig, als man nur sehr verdünnte Lösungen herstellen kann, und die Substanz die Neigung zeigt, aus der Lösung heraus an die kältern Teile des Gefässes zu sublimieren.

Tabelle 4.
Nitrokörper = 0·00417. $SnCl_2$ = 0·0125-n. HCl = 1·0-.
50 ccm brauchten 12·6 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
16·7	1·00	11·50	1·25
25·0	1·36	11·14	1·17
40·1	2·10	10·40	1·21
64·0	3·20	9·30	1·29
88·7	4·10	8·40	1·32

k im Mittel: 1·25

Tabelle 5.
Nitrokörper = 0·00417-n. $SnCl_2$ = 0·025.-n. HCl = 1·0-n.
50 ccm brauchten 25·15 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
21·5	2·35	22·65	1·22
29·5	3·13	21·87	1·26
55·2	4·60	20·40	1·11
79·8	6·20	18·80	1·20
103·5	7·39	17·61	1·26
151·1	9·00	16·00	1·31

k im Mittel: 1·23

Tabelle 6.
Nitrokörper = 0·00833-n. $SnCl_2$ = 0·025-n. HCl = 1·0-n.
50 ccm brauchten 25·1 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
16·0	3·37	21·63	1·17
25·0	4·94	20·06	1·18
40·0	7·22	17·78	1·22
50·0	8·63	16·37	1·27
64·0	10·05	14·95	1·26
88·2	12·18	12·82	1·29
136·0	15·10	9·90	1·35

k im Mittel: 1·25

Tabelle 7.
Nitrokörper = 0·00833-n. $SnCl_2$ = 0·025-n. HCl = 2·0-norm.
50 ccm brauchten 25·05 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	ck
5·3	2·30	22·70	2·29
16·0	6·30	18·70	2·53
25·0	8·78	16·28	2·59
40·0	11·75	13·25	2·66
49·2	13·10	11·90	2·69
64·0	14·72	10·28	2·68
88·0	16·55	8·45	2·67
136·0	18·80	6·20	2·68
184·0	20·01	4·99	2·62

ck im Mittel: 2·60
k = 1·30

Mittelwert aus allen Versuchen: k = 1·26

In der ersten Mitteilung ist die Reduktionsgeschwindigkeit des *p*-Nitrophenols unter Anwendung von Zinnbromür und Bromwasserstoff zu 1·04 angegeben, woraus sich für die Reduktion mit den Chlorverbindungen 0·133 ergibt. Die Reduktionsgeschwindigkeiten der drei Nitrophenole stellen sich also folgendermassen:

o-Nitrophenol: 1·26 *m*-Nitrophenol: 1·42 *p*-Nitrophenol: 0·133

Bei diesen drei Isomeren zeigt also die *m*-Verbindung die grösste, die *p*-Verbindung die kleinste Geschwindigkeitskonstante.

3. *o*-Nitrobenzolsulfosäure $C_6H_{11}\overset{1}{S}O_3H\overset{2}{N}O_2$.

Das Kaliumsalz dieser Säure wurde nach der Methode von Blanksma unter Innehaltung der von Wohlfahrt[1]) gegebenen Vorschrift aus *o*-Chlornitrobenzol dargestellt. Bei der Abmessung der Salzsäuremenge wurde darauf Rücksicht genommen, dass das Kaliumsalz, nicht die freie Säure zur Anwendung kam.

Tabelle 8.

Nitrokörper = 0·0167-n. $SnCl_2$ = 0·05-n.
HCl = 1·0-norm.
25 ccm brauchten 24·95 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	*x*	*a—x*	*k*
1·0	1·40	23·60	3·55
2·1	2·68	22·32	3·42
5·7	5·90	19·10	3·25
7·3	6·87	18·13	3·11
22·0	13·35	11·65	3·12
30·4	15·22	9·78	3·07
46·3	17·75	7·25	3·16
72·5	19·84	5·16	3·18
94·5	20·88	4·12	3·17

k im Mittel: 3·22

Tabelle 9.

Nitrokörper = 0·0333-n. $SnCl_2$ = 0·1-n.
HCl = 1·0-norm.
12·5 ccm brauchten 25·0 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	*x*	*a—x*	*k*
1·0	2·34	22·66	3·10
3·5	6·68	18·32	3·13
5·1	8·77	16·23	3·18
19·9	16·75	8·25	3·06
24·5	17·80	7·20	3·03
29·0	18·63	6·37	3·03
44·4	20·47	4·53	3·06
71·3	22·01	2·99	3·10
93·2	22·65	2·35	3·10

k im Mittel: 3·09

Tabelle 10.

Nitrokörper = 0·0333-n. $SnCl_2$ = 0·1-n.
HCl = 1·0-norm.
12·5 ccm brauchten 24·95 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	*x*	*a—x*	*k*
1·0	2·40	22·60	3·19
2·0	4·35	20·65	3·16
3·0	6·00	19·00	3·16
4·5	7·98	17·02	3·13
7·7	11·20	13·80	3·16
9·5	12·43	12·57	3·13
22·5	17·40	7·60	3·06
72·3	22·12	2·88	3·12

k im Mittel: 3·14

Tabelle 11.

Nitrokörper = 0·0167-n. $SnCl_2$ = 0·05-n.
HCl = 0·5-norm.
25 ccm brauchten 25·0 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	*x*	*a—x*	*k*
2·5	1·63	23·37	1·67
6·0	3·71	21·29	1·74
8·0	4·72	20·28	1·74
22·5	9·93	15·07	1·75
26·5	10·89	14·11	1·75
31·8	12·04	12·96	1·75
46·6	14·38	10·62	1·74
54·5	15·38	9·62	1·76
71·5	16·85	8·15	1·73

k im Mittel: 1·74

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **66**, 551 (1902).

Tabelle 12.
Nitrokörper = 0·0167-n. $SnCl_2$ = 0·05-n.
HCl = 1·5-norm.
25 ccm brauchten 25 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
1·6	3·00	22·00	5·10
2·6	4·55	20·45	5·12
3·5	5·80	19·20	5·17
6·0	8·40	16·60	5·05
8·2	10·23	14·77	5·06
23·0	16·65	8·35	5·17
27·1	17·65	7·35	5·31

k im Mittel: 5·14

Tabelle 13.
Nitrokörper = 0·0167-n. $SnCl_2$ = 0·05-n.
HCl = 2·0-norm.
25 ccm brauchten 24·9 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
0·8	2·67	22·33	8·95
2·1	6·07	18·93	9·14
3·3	8·35	16·65	9·08
4·7	10·42	14·58	9·11
6·5	12·50	12·50	9·21
8·5	14·24	10·76	9·32

k im Mittel: 9·13

Als Mittel aus den Versuchen mit 1-norm. HCl ergibt sich:

$$k = 3·15.$$

In dem Versuch mit 0·5-norm. Salzsäure lässt sich noch die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Säurekonzentration erkennen, da sich aus dem Werte $k_{0·5} = 1·74$ für k_1 3·48 berechnet. Bei 1·5-norm. Salzsäure wurde $k_{1·5} = 5·14$ gefunden, während 4·73 berechnet ist, also ist hier schon ein zu rasches Steigen der Konstante wahrnehmbar, obgleich die Abweichung noch nicht sehr gross ist. Hingegen ist der Wert k_2 = 9·13 viel höher, als dem Proportionalitätsgesetz entspricht, das 6·30 verlangen würde. Die Versuche, diese Unregelmässigkeit zu erklären, sollen bei Besprechung der p-Nitrobenzolsulfosäure, die noch stärkere Unregelmässigkeiten in derselben Richtung aufweist, besprochen werden.

4. p-Nitrobenzolsulfosäure, $C_6H_4\overset{1}{S}O_3H\overset{4}{N}O_2$.

Das Kaliumsalz dieser Säure wurde in analoger Weise, wie die o-Verbindung, aus p-Chlornitrobenzol nach Blanksma-Wohlfahrt dargestellt.

Tabelle 14.
Nitrokörper = 0·0167-n. $SnCl_2$ = 0·05-n.
HCl = 1·0-norm.
25 ccm brauchten 25·0 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
1·0	2·60	22·40	(6·95)
2·0	5·04	19·96	7·56
3·3	7·50	17·50	7·78
6·2	11·15	13·85	7·78
8·0	12·75	12·25	7·79
23·0	18·69	6·31	7·68
26·1	19·25	5·75	7·68
47·6	21·47	3·53	7·67
70·8	22·55	2·45	7·78

k im Mittel: 7·71

Tabelle 15.
Nitrokörper = 0·00833-n. $SnCl_2$ = 0·025-n.
HCl = 1·0-norm.
25 ccm brauchten 12·49 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
2·5	1·75	10·75	7·82
4·6	2·85	9·65	7·71
19·0	6·90	5·60	7·78
23·7	7·56	4·94	7·75
44·0	9·25	3·25	7·77
67·7	10·18	2·32	7·82

k im Mittel: 7·77

Tabelle 16.

Nitrokörper = 0·0167-n. $SnCl_2$ = 0·05-n.
HCl = 0·5-norm,
25 ccm brauchten 24·95 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
2·0	2·78	22·22	3·75
3·9	4·81	20·19	3·65
8·4	8·47	16·53	3·65
10·0	9·52	15·48	3·68
24·1	14·76	10·24	3·58
28·5	15·80	9·20	3·61
32·3	16·44	8·56	3·46
48·0	18·48	6·52	3·54
56·0	19·27	5·73	3·60

k im Mittel: 3·63

Tabelle 17.

Nitrokörper = 0·0167-n. $SnCl_2$ = 0·05-n.
HCl = 1·5-norm.
25 ccm brauchten 25·0 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
1·0	4·18	20·82	12·03
1·5	5·89	19·11	12·30
2·0	7·34	17·66	12·44
4·7	12·46	12·54	12·65
5·8	13·81	11·19	12·74
21·3	20·39	4·61	12·44
25·3	20·95	4·05	12·24
30·4	21·60	3·40	12·51
93·0	23·75	1·25	12·24

k im Mittel: 12·39

Tabelle 18.

Nitrokörper = 0·0167-n. $SnCl_2$ = 0·05-n.
HCl = 2·0-norm.
25 ccm brauchten 24·8 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
0·5	3·75	21·25	(21·13)
1·0	6·15	18·85	19·54
1·5	8·20	16·80	19·49
2·0	9·94	15·06	19·76
3·1	12·55	12·45	19·47
4·5	14·87	10·13	19·53
7·5	17·79	7·21	19·61
9·6	18·90	6·10	19·33
24·1	22·19	2·81	19·62

Aus den mit 1-norm. Salzsäure ausgeführten Versuchsreihen ergibt sich der Mittelwert:

$$\underline{k = 7{\cdot}74},$$

und man kann nun die Reduktionsgeschwindigkeit aller drei Nitrobenzolsulfosäuren vergleichen:

o-Nitrobenzolsulfosäure	m-Nitrobenzolsulfosäure	p-Nitrobenzolsulfosäure
3·15	4·38	7·74

Hier zeigt also die p-Verbindung die grösste, die o-Verbindung die kleinste Geschwindigkeitskonstante.

Wie aus den Tabellen 14—18 hervorgeht, entsprechen die bei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten der p-Nitrobenzolsulfosäure nicht dem Proportionalitätsgesetz. Wenn man $k_1 = 7{\cdot}74$ zugrunde legt, so bleibt $k_{0{\cdot}5} = 3{\cdot}63$ etwas da-

gegen zurück, denn nach dem Proportionalitätsgesetz berechnet sich $k_{0\cdot5} = 3\cdot87$. Für 1·5-norm. Säure hat man $k_{1\cdot5} = 12\cdot39$ gegen 11·61 berechnet, und für 2-norm. Salzsäure ist $k_2 = 19\cdot54$ gegen 15·48 berechnet.

Was die Ursache dieser Unregelmässigkeit, die sich nach den eben mitgeteilten Versuchen und der früher mitgeteilten Untersuchung der *m*-Nitrobenzolsulfosäure bei allen drei Nitrobenzolsulfosäuren findet, wenn auch verschieden stark ausgeprägt, so wurde schon in der ersten Mitteilung darauf hingewiesen, dass die Sulfosäuren in den Reaktionsmischungen sowohl als Säureionen, wie auch als elektrisch neutrale Moleküle enthalten sind, und dass sie in diesen verschiedenen Zuständen verschiedene Reduktionsgeschwindigkeiten besitzen können. Wird die Salzsäurekonzentration verstärkt, so muss die Konzentration der undissociierten Moleküle steigen, und es war möglich, dass letztern die grösste Reduktionsgeschwindigkeit zukäme. Da sich aber eine ähnliche Abweichung vom Proportionalitätsgesetz auch, wie später gezeigt wird, beim *o*-Nitrobenzaldehyd findet, bei dem doch von einer merklichen Ionisation kaum die Rede sein kann, so kann darin nicht die Ursache, wenigstens nicht die hauptsächliche Ursache der Unregelmässigkeit zu suchen sein. Immerhin haben wir einige Versuche ausgeführt, die über die Ionisation dieser Sulfosäuren einigen Aufschluss geben. Die Leitfähigkeit der *m*-Nitrobenzolsulfosäure ist bereits vor langer Zeit von Ostwald gemessen worden, und es hat sich gezeigt, dass die Säure weitgehend dissociiert ist. Wir haben die Stärke der drei Säuren durch Messung der Geschwindigkeit, mit welcher sie Methylformiat verseifen, bestimmt. Es hat sich dabei ergeben, dass alle drei Säuren weitgehend dissociiert sind und sich ungefähr wie Chlorwasserstoffsäure verhalten. Die Verseifungskonstante des Methylformiats mit 0·05-norm. Salzsäure wurde schon früher von dem einen von uns und seinen Schülern bei 25° zu 0·003 05 bestimmt, wir haben neuerdings Versuche mit 0·025-norm. Salzsäure angestellt und hierbei die Konstante zu 0·001 52 gefunden. Zu den folgenden, bei 25° ausgeführten Versuchen wurden Lösungen der freien Sulfosäuren verwandt. Die Lösungen der *o*- und *p*-Verbindung wurden durch Einwägung der kristallisierten Verbindungen dargestellt, die der *m*-Verbindung durch Versetzen der Lösung des Baryumsalzes mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure. In der folgenden Tabelle sind die Konzentrationen der Säuren c, die zugehörigen Verseifungskonstanten k und die für eine 0·05-norm. Lösung umgerechneten Konstanten $k_{0\cdot05}$ zusammengestellt.

Tabelle 19.

o-Nitrobenzolsulfosäure			*m*-Nitrobenzosulfosäure			*p*-Nitrobenzolsulfosäure		
c	k	$k_{0.05}$	c	k	$k_{0.05}$	c	k	$k_{0.05}$
0.02075	0.00133	0.00320	0.0235	0.00154	0.00327	0.02575	0.00149	0.00289
0.0415	0.00252	0.00304	0.0365	0.00237	0.00325	0.026	0.00145	0.00278
0.0432	0.00250	0.00289	0.0470	0.00292	0.00311	0.0515	0.00299	0.00290
0.0216 + 0.25 Kalisalz	0.00138	0.00319	—	—	—	—	—	—

Die Säuren differieren nach diesen Versuchen nicht sehr voneinander und geben fast dieselbe Verseifungskonstante wie Salzsäure. Wir haben dann, um die freien Säuren, die etwas hygroskopisch sind, zu vermeiden, die Verseifung mit Lösungen der schönkristallisierenden Kaliumsalze, die mit der äquivalenten Menge Salzsäure versetzt waren, untersucht. Zur Verwendung kamen 0.05 und 0.025-norm. Lösungen.

Tabelle 20.

o-Nitrobenzolsulfosäure		*m*-Nitrobenzolsulfosäure		*p*-Nitrobenzolsulfosäure	
c	k	c	k	c	k
0.025	0.00151	0.025	0.00152	0.025	0.00152
0.025	0.00149	0.025	0.00151	0.05	0.00303
		0.05	0.00310		
		0.05	0.00306		

Hiernach verhalten sich die drei Säuren völlig gleich und stimmen auch hinsichtlich ihrer Stärke völlig mit Salzsäure überein. Dafür, dass sie weitgehend dissociiert sind, spricht der in Tabelle 19 angeführte Versuch mit *o*-Säure und zugesetztem Kaliumsalz, bei welchem eine verlangsamende Wirkung des Salzzusatzes nicht wahrnehmbar ist. Ein Aufschluss über die Ursache der Nichterfüllung des Proportionalitätsgesetzes ist durch diese Versuche nicht gewonnen worden.

5. *m*-Nitrobenzaldehyd, $C_6H_4.\overset{1}{C}HO\overset{3}{N}O_2$.

Von dem *m*-Nitrobenzaldehyd seien zunächst einige Löslichkeitsbestimmungen mitgeteilt, die bei 25° ausgeführt wurden, um einerseits festzustellen, in welchen Konzentrationen der Stoff bei den Reduktionsversuchen zur Anwendung kommen könnte, anderseits, um einen eventuellen Einfluss von Fremdkörpern auf die Löslichkeit nachzuweisen. Die Bestimmungen wurden in üblicher Weise durch Rotierenlassen von mit Wasser und dem Aldehyd beschickten Flaschen in einem auf 25°

angeheizten Thermostaten, Herauspipettieren der klaren Lösung und Analyse derselben mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Zurücktitrieren mit Jodlösung ausgeführt. In der Tabelle 21 sind die erhaltenen Resultate aufgeführt. Die Löslichkeiten sind in g-Molekülen per Liter angegeben

Tabelle 21.

Löslichkeit des *m*-Nitrobenzaldehyds in Wasser, Salzsäure und Chlorkaliumlösung bei 25°.

Zusatz	Löslichkeit	
—	0·01101	0·01075
—	0·01040	
—	0·01071	
—	0·01086	
1·0-norm. *HCl*	0·01200	0·01201
" "	0·01199	
" "	0·01204	
" "	0·01200	
1·0-norm. *KCl*	0·01007	0·01021
" "	0·01016	
" "	0·01040	
2·0-norm. *KCl*	0·00938	0·00938
" "	0·00937	
" "	0·00941	

Die Löslichkeitsbestimmungen zeigen, dass *m*-Nitrobenzaldehyd in seiner Löslichkeit von Zusätzen nur wenig beeinflusst wird, und dass die Beeinflussung je nach der Natur des zugesetzten Stoffes in verschiedener Richtung gehen kann. Für das Reduktionsproblem erwiesen sich diese Versuche bedeutungslos.

In den folgenden Versuchsreihen sind die Resultate der Geschwindigkeitsmessungen enthalten.

Tabelle 22.

Nitrokörper = 0·00417-n. $SnCl_2$ = 0·025-n.
HCl = 1·0-norm.
50 ccm brauchten 25·0 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	*x*	*a*−*x*	*k*
6·0	2·45	22·55	4·60
8·5	3·39	21·61	4·81
23·0	5·76	18·26	4·81
48·6	9·60	15·40	4·82
70·5	10·80	14·20	4·86
94·5	11·52	13·48	4·89
143·0	12·10	12·90	4·88

k im Mittel: 4·81

Tabelle 23.

Nitrokörper = 0·00833-n. $SnCl_2$ = 0·025-n.
HCl = 1·0-norm.
50 ccm brauchten 25·0 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	*x*	*a*−*x*	*k*
3·5	2·75	22·25	4·24
6·0	4·65	20·35	4·57
20·0	11·16	13·84	4·84
30·0	13·66	11·34	4·82
44·0	16·00	9·00	4·85
67·9	18·30	6·70	4·83
93·0	19·75	5·25	4·86
116·2	20·62	4·38	4·88
164·0	21·74	3·26	4·88

k im Mittel: 4·75

Tabelle 24.

Nitrokörper = 0·00833-n. $SnCl_2$ = 0·025-n.
HCl = 2·0-norm.
50 ccm brauchten 25·05 ccm 1/10-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
2·0	3·50	21·50	9·77
3·5	5·55	19·45	9·79
5·5	7·80	17·20	9·90
7·3	9·45	15·55	9·99
9·0	10·90	14·10	10·32
21·9	16·28	8·72	10·23
25·1	17·10	7·90	10·36
31·4	18·30	6·70	10·44
46·3	20·00	5·00	10·37
71·0	21·50	3·50	10·39

k im Mittel: 10·16

Tabelle 25.

Nitrokörper = 0·00833-n. $SnCl_2$ = 0·025-n.
HCl = 2·0-norm.
50 ccm brauchten 25·05 ccm 1/10-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
2·0	3·47	21·53	9·67
3·0	4·95	20·05	9·88
5·5	7·87	17·13	10·03
7·9	10·02	14·98	10·17
22·7	16·50	8·50	10·26
26·0	17·30	7·70	10·38
31·0	18·20	6·80	10·37
48·7	20·20	4·80	10·37
70·6	21·54	3·46	10·59

k im Mittel: 10·17

Aus den Tabellen 22 und 23 ergibt sich der Mittelwert:

$$k = 4·78.$$

Aus den Reihen mit der doppelten Säurekonzentration folgt $k = 5·08$, also ein ziemlich naheliegender Wert, so dass also das Proportionalitätsgesetz hier recht scharf zum Ausdruck kommt.

6. *o*-Nitrobenzaldehyd, $C_6H_4.\overset{1}{CHO}\overset{2}{NO_2}$.

Das zu den Versuchen verwandte Präparat war aus dem Handelsprodukt durch Wasserdampfdestillation bereitet. Es wurde vor Licht geschützt aufbewahrt, um die Verwandlung in *o*-Nitrosobenzoesäure zu vermeiden. Es ist schon oben erwähnt, dass bei der Reduktion dieses Aldehyds nur zwei Zinn auf eine Nitrogruppe reagieren, indem nicht eine Aminoverbindung, sondern das Anhydrid der Hydroxylaminoverbindung, das Anthranil, entsteht. Dies ist nicht allein aus dem Zinnverbrauch abgeleitet, sondern das Anthranil wurde als solches isoliert. Es wurde eine Mischung von *o*-Nitrobenzaldehyd, Zinnchlorür und Salzsäure bereitet, wie sie bei den Geschwindigkeitsmessungen angewandt wurde. Nach achttägigem Stehen wurde mit Soda neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat konnte das Anthranil extrahiert und durch seine Reaktionen identifiziert werden.

Bei den nun folgenden Geschwindigkeitsmessungen wurden stets zwei Moleküle Zinnhalogenür auf ein Molekül Nitrokörper gerechnet.

Tabelle 26.

Nitrokörper = 0·0833-n. $SnCl_2$ = 0·025-n.
HCl = 1·0-norm.
50 ccm brauchten 25 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
1·0	2·62	22·38	14·32
2·0	4·70	20·30	14·68
3·0	6·34	18·66	14·83
5·0	8·75	16·25	15·00
7·0	10·33	14·67	14·83
21·6	14·90	10·10	14·83
25·5	15·30	9·70	14·78
70·0	16·65	8·35	—
94·0	16·67	8·33	—

k im Mittel: 14·75

Tabelle 27.

Nitrokörper = 0·0833-n. $SnCl_2$ = 0·0167-n.
HCl = 1·0-norm.
50 ccm brauchten 16·8 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
1·0	1·83	14·97	14·69
2·0	3·32	13·48	14·78
3·0	4·53	12·27	14·77
4·5	6·01	10·79	14·85
8·0	8·35	8·45	14·83
48·1	14·37	2·43	14·76
72·5	15·11	1·69	14·80
96·4	15·49	1·31	14·73
121·2	15·73	1·07	14·57

k im Mittel: 14·75

Tabelle 28.

Nitrokörper = 0·00833-n. $SnCl_2$ = 0·0167-n.
HCl = 1·0-norm.
50 ccm brauchten 16·95 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
1·5	2·47	14·20	(13·92)
3·0	4·54	12·13	14·98
4·0	5·49	11·18	14·74
7·0	7·77	8·90	14·97
9·0	8·79	7·88	14·88
23·8	12·45	4·22	14·88

k im Mittel: 14·89

Tabelle 29.

Nitrokörper = 0·00417-n
$SnCl_2$ = 0·00833-n. HCl = 1·0-n.
50 ccm brauchten 8·4 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
3·1	1·28	7·05	14·05
5·0	1·91	6·42	14·26
8·3	2·88	5·45	15·26
10·0	3·18	5·15	14·84
24·7	5·03	3·30	14·80
33·0	5·58	2·75	14·75
48·0	6·23	2·10	14·83
73·0	6·81	1·52	14·72

k im Mittel: 14·68

Tabelle 30.

Nitrokörper = 0·00833-n.
$SnCl_2$ = 0·0167-n. HCl = 0·5-n.
50 ccm brauchten 16·9 ccm $^1/_{20}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
2·6	2·20	14·70	6·91
4·8	3·72	13·18	7·06
19·2	8·94	7·96	7·02
23·8	9·86	7·04	7·06
28·5	10·58	6·32	7·05
43·2	12·12	4·78	7·04
51·7	12·72	4·18	7·07
68·3	13·53	3·37	7·06

k im Mittel: 7·03

Tabelle 31.

Nitrokörper = 0·00833-n.
$SnCl_2$ = 0·0167-n. HCl = 0·5-n.
50 ccm brauchten 16·9 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
2·7	2·30	14·60	7·01
5·0	3·83	13·07	7·04
19·3	8·99	7·91	7·07
24·2	9·90	7·00	7·02
28·0	10·52	6·38	7·07
44·5	12·22	4·68	7·04
52·0	12·73	4·17	7·05

k im Mittel: 7·04

Tabelle 32.

Nitrokörper = 0·00833-n.
$SnCl_2$ = 0·0167-n. HCl = 1·5-n.
50 ccm brauchten 16·6 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
1·1	3·32	13·35	26·53
2·0	5·07	11·60	26·20
3·2	6·90	9·77	26·50
5·3	9·00	7·67	26·58
7·3	10·27	6·40	26·39
22·2	13·83	2·84	26·33
30·2	14·52	2·15	26·85

k im Mittel: 26·49

Tabelle 33.

Nitrokörper = 0·00833-n.
$SnCl_2$ = 0·0167-n. HCl = 1·5-n.
50 ccm brauchten 16·9 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
1·3	3·77	13·13	26·51
2·0	5·21	11·69	26·76
3·0	6·78	10·12	26·81
5·6	9·37	7·53	26·68
7·5	10·59	6·31	26·86
22·8	14·10	2·80	26·52

k im Mittel: 26·69

Tabelle 34.

Nitrokörper = 0·00833-n.
$SnCl_2$ = 0·0167-n. HCl = 2·0-n.
50 ccm brauchten 16·9 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
0·5	2·30	14·60	37·91
1·0	4·05	12·85	37·84
1·5	5·43	11·47	37·88
2·7	7·77	9·13	37·84
5·2	10·50	6·40	37·88
6·5	11·45	5·45	37·91
7·6	11·93	4·97	37·92
23·0	14·85	2·05	37·81
31·0	15·33	1·57	37·81

k im Mittel: 37·84

Tabelle 35.

Nitrokörper = 0·00833-n.
$SnCl_2$ = 0·0167-n. HCl = 2·0-n.
50 ccm brauchten 16·9 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-k$	k
1·0	4·00	12·90	37·23
1·5	5·40	11·50	37·58
2·0	6·52	10·35	37·70
2·5	7·44	9·46	37·76
3·3	8·60	8·30	37·69
6·3	11·20	5·70	37·45
7·8	12·01	4·89	37·80
24·0	14·91	1·99	37·48

k im Mittel: 37·59

Eine weitere, mit denselben Konzentrationsverhältnissen ausgeführte Versuchsreihe ergab den Wert 37·60.

Aus den mit 1-norm. Salzsäure ausgeführten Versuchen ergibt sich für *o*-Nitrobenzaldehyd der Mittelwert:

$$k = 14·77.$$

Der mit 0·5-norm. Säure erhaltene Wert 7·04 steht ungefähr in dem durch das Proportionalitätsgesetz gegebenen Verhältnis zu der oben genannten Zahl, die 7·39 erfordert, hingegen ist $k_{1·5} = 26·6$ statt 22·16 und $k_2 = 37·7$ als Mittel aus allen drei Reihen gegen 29·54 berechnet.

Diese Nichtübereinstimmung hat uns veranlasst, einige Versuche anzustellen, wie weit das Proportionalitätsgesetz bei andern, schon früher untersuchten Verbindungen besteht. In der ersten Mitteilung wurde in

den meisten Fällen als stärkste Salzsäurekonzentration die Konzentration 1·4 angewandt. Wir haben darum *o*-Nitrobenzoesäure und *m*-Nitranilin mit stärkerer Salzsäure auf ihre Reduktionsgeschwindigkeit untersucht. Für *o*-Nitrobenzoesäure wurde 2·0-norm. Salzsäure $k = 15{\cdot}03$ gefunden. Mit 1-norm. Salzsäure ergab sich (siehe die erste Abhandlung) $k = 7{\cdot}31$. *m*-Nitranilin gab mit 2·11-norm. Salzsäure $k = 21{\cdot}39$, woraus sich für 1-norm. Säure 10·3 berechnet, gegen 10·48 in der ersten Abhandlung. Man ist also berechtigt, das Proportionalitätsgesetz bei vielen Verbindungen auch für grössere Säurekonzentrationen als gültig anzusehen. Um so auffallender ist es, dass die zwei oben untersuchten Nitrobenzolsulfosäuren und das *o*-Nitrobenzaldehyd so grosse Abweichungen zeigen.

Da die Reduktionsgeschwindigkeit des *o*-Nitrobenzaldehyds durch Säurezusatz so stark vergrössert wird, schien es uns möglich, ob hier nicht vielleicht ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie beim *o*-Nitranilin. Es ist nachgewiesen, dass Aldehyde mit Säuren salzartige Verbindungen eingehen können, und je stärker die Säurekonzentration ist, um so mehr von dem Salz muss in der Lösung enthalten sein. Man konnte nun annehmen, dass der als Salz vorhandene Anteil des Aldehyds es ist, der hauptsächlich reduziert wird, wie es beim *o*-Nitranilin der Fall zu sein scheint. Darum wurde die Löslichkeitserhöhung bestimmt, die starke Säuren beim *o*-Nitrobenzaldehyd hervorrufen. Es zeigte sich, dass tatsächlich Säurezusatz die Löslichkeit des Aldehyds vergrössert, doch wirken verschiedene Säuren verschieden, und auch gewisse Salze vergrössern die Löslichkeit, während andere auf die Löslichkeit herabsetzend wirken.

Was die Bestimmungen der Löslichkeit anbelangt, so wurde die übliche Apparatur angewandt. Die Analyse der Lösungen erfolgte hier durch Reduktion mit alkalischer Zinnlösung, von der durch Versuche im hiesigen Laboratorium bekannt ist, dass sie *o*-Nitrobenzaldehyd mit grosser Geschwindigkeit in der Weise reduziert, dass zwei Moleküle Zinnoxydul auf ein Molekül Aldehyd verbraucht werden. Die Zinnlösung muss wegen ihrer grossen Oxydierbarkeit beständig unter einer Wasserstoffatmosphäre gehalten werden. Bei den Versuchen mit Salpetersäure überzeugten wir uns, dass keine merkliche Oxydation des Aldehyds bei 25° vor sich geht. Der Grund, warum wir die Nitrogruppe in diesem Fall nicht mit saurer Zinnlösung reduzierten, war der, dass das zuerst entstehende Anthranil bei höherer Temperatur langsam weiterreduziert wird, so dass die Beendigung der Reduktion sehr lange Zeit brauchen würde.

Tabelle 36.

Löslichkeit des *o*-Nitrobenzaldehyds in Wasser und verschiedenen Lösungen bei 25°.

Zusatz	Löslichkeit		Zusatz	Löslichkeit	
—	0·01548		0·5-norm. HNO_3	0·02127	
—	0·01534		„ „	0·02126	0·02124
—	0·01535	0·01534	„ „	0·02120	
—	0·01540		1·0-norm. HNO_3	0·02515	
—	0·01524		„ „	0·02482	0·02488
—	0·01523		„ „	0·02475	
0·5-norm. HCl	0·01590		„ „	0·02482	
„ „	0·01578	0·01583	0·5-norm. KNO_3	0·02070	
„ „	0·01580		„ „	0·02065	0·02072
1·0-norm. HCl	0·01638		„ „	0·02080	
„ „	0·01630	0·01633	1·0-norm. KNO_3	0·02120	
„ „	0·01630		„ „	0·02120	0·02118
2·0-norm. HCl	0·01760		„ „	0·01115	
„ „	0·01765	0·01760	„ „	0·02118	
„ „	0·01757		2·0-norm. KNO_3	0·02255	
1·0-norm. KCl	0·01350		„ „	0·02240	0·02264
„ „	0·01353	0·01355	„ „	0·02270	
„ „	0·01363		„ „	0·02290	
2·0-norm. KCl	0·01277		0·5-norm. $NaNO_3$	0·01996	0·01995
„ „	0·01263	0·01266	„ „	0·01995	
„ „	0·01260		1·0-norm. $NaNO_3$	0·02080	
1·0-norm. $NaCl$	0·01252	0·01251	„ „	0·02065	0·02074
„ „	0·01250		„ „	0·02074	
2·0-norm. $NaCl$	0·00908		„ „	0·02075	
„ „	0·00922	0·00920	2·0-norm. $NaNO_3$	0·02123	
„ „	0·00933		„ „	0·02120	0·02120
			„ „	0·02118	

Die Löslichkeit des *o*-Nitrobenzaldehyds nimmt wirklich durch Säurezusatz etwas zu; so vergrössert Salpetersäure die Löslichkeit mehr als Nitrate, Salzsäure erhöht die Löslichkeit, Chloride verringern dieselben. Man kann daraus vielleicht auf eine wenn auch sehr unbedeutende Salzbildung schliessen, eine Berechnung der Affinitätsgrösse ist aber aus den hier mitgeteilten Resultaten nicht möglich, denn nicht nur Säure-, sondern auch Salzzusatz ist von Einfluss, und verschiedene Säuren von gleicher Stärke wirken ungleich erhöhend auf die Löslichkeit. Salzbildung kann nicht die Ursache der abnormen Vergrösserung der Reduktionsgeschwindigkeit sein, dazu ist sie viel zu unbedeutend. Auch widerspricht dem das Bestehen der Proportionalität zwischen Säurekonzentration und Geschwindigkeit bei den kleinern Säurekonzentrationen. Die Ursache der abnormen Geschwindigkeitszunahme bei einzelnen Nitrokörpern entbehrt also noch der sichern Aufklärung.

Was den Einfluss der Stellung der Nitrogruppe auf die Reduktionsgeschwindigkeit anbelangt, so zeigt die *o*-Verbindung ($k = 14·77$) eine viel grössere Reduktionsgeschwindigkeit als die *m*-Verbindung ($k = 4·78$). Die *p*-Verbindung konnte ihrer Schwerlöslichkeit wegen nicht untersucht werden.

B. Der Einfluss von Salzzusätzen auf die Reduktionswirkung von Zinnhalogenüren.

Die Versuche wurden in gleicher Weise ausgeführt, wie die bisher beschriebenen, nur wurde den Reaktionsmischungen Chlornatrium, resp. Chlorbaryum in den entsprechenden Mengen, die den Normalitäten der einzelnen Versuchsreihen entsprechen, zugefügt. Untersucht wurden *m*-Nitrobenzolsulfosäure, die, wie bei allen Versuchen, als Kaliumsalz zur Verwendung kam, *o*-Nitrobenzaldehyd und *o*-Nitranilin.

1. *m*-Nitrobenzolsulfosäure.

Die mittlere Geschwindigkeitskonstante dieser Verbindung für 1-norm. Salzsäure ist in der ersten Mitteilung zu 4·38 angegeben worden. Wir haben diesen Wert noch einmal kontrolliert. In drei Versuchsreihen mit 0·0333-norm. Nitroverbindung, 0·1-norm. Zinnchlorür und 1-norm. Salzsäure, die wir nicht erst in extenso wiedergeben wollen, wurden die Konstanten 4·19, 4·37 und 4·32 gefunden, was mit den ältern Bestimmungen in bester Übereinstimmung steht.

Tabelle 37.

Nitrokörper = 0·0333-n. $SnCl_2$ = 0·1-n.
HCl = 0·5-n. $NaCl$ = 0·5-n.
12·5 ccm brauchten 25·2 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
3·0	7·28	17·72	4·11
4·0	9·09	15·91	4·29
7·0	12·44	12·56	4·25
9·0	14·09	10·91	4·31
23·6	19·29	5·71	4·30
31·5	20·42	4·58	4·25

k im Mittel: 4·25

Tabelle 38.

Nitrokörper = 0·0333-n. $SnCl_2$ = 0·1-n.
HCl = 0·5-n. $NaCl$ = 0·5-n.
12·5 ccm brauchten 25·15 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
3·0	7·31	17·69	4·13
4·0	9·13	15·87	4·32
7·0	12·46	12·54	4·26
9·0	14·10	10·90	4·32
23·5	19·25	5·75	4·28
31·5	20·43	4·57	4·26

k im Mittel: 4·26

Tabelle 39.

Nitrokörper = 0·0333-n. $SnCl_2$ = 0·1-n.
HCl = 1·03-n. $NaCl$ = 1-n.
12·5 ccm brauchten 25·15 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
1·0	6·35	18·65	10·23
1·5	7·60	16·40	(9·28)
2·0	10·26	14·74	10·46
3·0	12·88	12·12	10·64
4·5	15·29	9·71	10·51
7·7	18·17	6·83	10·38
9·6	19·23	5·77	10·43
24·0	22·30	2·70	10·34

k im Mittel: 10·43

Tabelle 40.

Nitrokörper = 0·0333-n. $SnCl_2$ = 0·1-n.
HCl = 1-n. $NaCl$ = 1-n.
12·5 ccm brauchten 25·15 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
1·0	6·40	18·60	10·33
2·0	10·22	14·78	10·36
3·0	12·71	12·29	10·36
4·0	14·57	10·43	10·49
6·3	17·10	7·90	10·38
8·5	18·65	6·35	10·38
23·8	22·25	2·75	10·21

k im Mittel: 10·36

Tabelle 41.

Nitrokörper = 0·0333-n. $SnCl_2$ = 0·1-n. HCl = 0·1748-n. $NaCl$ = 0·8252-n. 12·5 ccm brauchten 25·13 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
1·9	5·46	19·54	4·42
3·0	7·70	17·30	4·46
4·7	10·25	14·75	4·44
7·0	12·85	12·15	4·54
9·0	14·60	10·40	4·69
23·6	19·35	5·65	4·36
71·7	21·60	3·40	—

k im Mittel: 4·49

Tabelle 42.

Nitrokörper = 0·0333-n. $SnCl_2$ = 0·1-n. HCl = 0·5-n. $BaCl_2$ = 0·25-n. 12·5 ccm brauchten 25·2 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
1·5	4·33	20·67	4·19
3·0	7·48	17·52	4·27
3·7	8·75	16·25	4·37
6·0	11·80	13·20	4·48
8·5	13·95	11·05	4·46
23·5	19·40	5·60	4·43
48·5	21·76	3·24	4·16

k im Mittel: 4·34

Aus den Tabellen 37 und 38 geht hervor, dass man die Hälfte der Salzsäure durch Chlornatrium ersetzen kann, ohne dass die Geschwindigkeit der Reduktion eine merkbare Veränderung erleidet. Ersetzt man das Chlornatrium durch die äquivalente Menge Chlorbaryum (Tabelle 42), so wird die Geschwindigkeit gleichfalls nicht merklich verändert. Geht man in der Salzsäurekonzentration so weit herunter, dass dieselbe 0·1748-norm. wird (Tabelle 41), und ersetzt sie durch so viel Chlornatrium, dass die Chlorkonzentration 1-norm. ist, so wird eine unbedeutende Steigerung der Geschwindigkeit wahrnehmbar. Die Reaktion geht aber nicht in normaler Weise zu Ende, nach ca. 24 Stunden hat sich die Lösung rötlich gefärbt, und der weitere Zinnverbrauch erfolgt nur noch langsam. Offenbar wird durch die Bildung von Zinntetrachlorid die Salzsäurekonzentration so weit erniedrigt, dass die Reaktion ähnlich verläuft, wie in alkalischer Lösung, nämlich unter Bildung von Azo-, resp. Azoxyverbindungen. Diese Erscheinung verdient weiter untersucht zu werden, da man vielleicht dadurch zu einem weitern Einblick in den Reduktionsmechanismus gelangen kann. Es wäre nämlich möglich, dass die Hydroxylaminverbindungen, die man als Zwischenprodukte zwischen den Nitro- und Aminoderivaten annehmen muss, nicht direkt aus den Nitrosokörpern entstehen, sondern erst über einen Komplex $R.N=$, dessen Existenz als Vorläufer der Azoverbindungen bei der alkalischen Reduktion ziemlich sichergestellt ist. Die Hydratation dieses Komplexes, welche erst die Hydroxylaminokörper liefert, ist vielleicht, wie andere Wasserwirkungen, an das Vorhandensein von Wasserstoffionen gebunden.

Aus den Tabellen 39 und 40 sieht man, dass Zusatz von Chlornatrium zu einer an und für sich stark salzsauern Lösung die Reak-

tionsgeschwindigkeit noch etwas mehr vergrössert, als ein entsprechender Zusatz von Salzsäure. Während die Geschwindigkeitskonstante für 2-norm. Salzsäure im Mittel 9·63 ist (siehe erste Mitteilung, Tabelle 9 und 10), kommen wir hier bis auf 10·4.

Durch alle Versuche wird die in der Einleitung aufgestellte Ansicht, dass es das Ion $SnCl_3'$ ist, welches die Reduktion bewirkt, bestätigt. Die Verbindungen $SnCl_3H$, $SnCl_3Na$, $(SnCl_3)_2Ba$ scheinen ziemlich gleich stark elektrolytisch dissociiert zu sein.

2. *o*-Nitrobenzaldehyd.

Wir haben den Einfluss von Kochsalzzusatz auf die Reduktionsgeschwindigkeit dieser Verbindung darum untersucht, weil es sich hierbei deutlich zeigen konnte, ob wirklich eine Verbindung des Aldehyds mit Säure, an deren Möglichkeit gedacht werden konnte, die Ursache der abnormen Beeinflussung der Reduktionsgeschwindigkeit durch den Säurezusatz ist. Der Versuch hat, wie aus untenstehender Tabelle hervorgeht, dagegen entschieden, denn Chlornatrium wirkt genau so beschleunigend, wie die äquivalente Menge Chlorwasserstoff.

Tabelle 43.

Nitrokörper = 0·00833-norm. $SnCl_2$ = 0·0167-norm.
HCl = 1·0-norm. $NaCl$ = 1·0-norm.
50 ccm brauchten 16·93 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
1·0	4·05	12·62	38·53
2·5	7·35	9·32	37·87
3·5	8·82	7·85	38·52
4·2	9·50	7·17	37·80
7·0	11·48	5·19	37·94
9·0	12·35	4·32	38·14
24·0	14·74	1·93	38·23
		k im Mittel:	38·15

Der Mittelwert aus den Versuchen mit 2-norm. Salzsäure ist 37·7.

3. *o*-Nitranilin.

Wir haben zunächst eine Messung der Reduktionsgeschwindigkeit einer 0·00833-norm. Lösung dieses Körpers mit 1-norm. Salzsäure ohne Kochsalzzusatz ausgeführt, denn schon bei den frühern Versuchen damit hatte es sich gezeigt, dass beim *o*-Nitranilin die Geschwindigkeitskonstanten etwas von der Konzentration der Nitroverbindung abhängig sind; mit wachsender Konzentration gehen die Konstanten etwas herunter. Darauf wurde die Wirkung von Chlornatriumzusätzen geprüft.

Tabelle 44.

Nitrokörper=0·00833-n. $SnCl_2$=0·025-n.
HCl = 1·0-n. $NaCl$ = θ.
25 ccm brauchten 12·6 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
1·0	1·69	10·81	18·77
2·0	2·96	9·54	18·63
3·0	4·05	8·45	19·18
4·5	5·19	7·31	18·95
7·5	6·83	5·67	19·29
9·5	7·65	4·85	19·94
24·3	9·90	2·60	18·66

k im Mittel: 19·06

Tabelle 45.

Nitrokörper=0·00833-n. $SnCl_2$=0·025-n.
HCl = 1·0-n. $NaCl$ = 1·0-n.
40 ccm brauchten 20·16 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
0·5	2·98	17·02	42·04
1·0	5·44	14·56	44·85
1·5	7·41	12·59	47·11
2·5	9·87	10·13	46·79
3·5	11·49	8·51	46·31
5·0	13·13	6·87	45·89

k im Mittel: 45·50

Tabelle 46.

Nitrokörper=0·00833-n. $SnCl_2$=0·025-n.
HCl = 1·0-n. $NaCl$ = 0·4-n.
25 ccm brauchten 12·6 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
0·7	1·99	10·57	(32·48)
1·3	3·05	9·45	29·81
2·2	4·37	8·13	29·34
4·5	6·55	5·95	29·37
6·5	7·65	4·85	29·14
21·3	10·45	2·05	28·73

k im Mittel: 29·28

Tabelle 47.

Nitrokörper=0·00417-n. $SnCl_2$=0·0125-n.
HCl = 1·0-n. $NaCl$ = 0·4-n.
50 ccm brauchten 12·48 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
1·3	1·81	10·69	30·53
3·0	3·58	8·92	32·08
4·2	4·49	8·01	32·04
7·0	6·04	6·46	32·03
9·1	6·84	5·66	31·85
23·6	9·39	3·11	30·47

k im Mittel: 31·50

Tabelle 48.

Nitrokörper = 0·00833-norm. $SnCl_2$ = 0·025-norm.
HCl = 0·55-norm. $NaCl$ = 0·45-norm.
25 ccm brauchten 12·6 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod.

t in Stunden	x	$a-x$	k
1·1	1·13	11·37	10·85
2·0	2·09	10·41	12·06
3·3	3·07	9·43	11·84
4·6	3·96	8·54	12·10
7·2	5·21	7·29	11·92
9·4	6·03	6·47	11·90
24·5	8·80	3·70	11·74

k im Mittel: 11·77

Diese Resultate zeigen, wie verschieden sich *o*-Nitranilin von dem *o*-Nitrobenzaldehyd verhält. Beide zeigen abnorme Zunahme der Reduktionsgeschwindigkeit bei wachsender Säurekonzentration, aber während beim *o*-Nitrobenzaldehyd dieselbe Erscheinung auftritt, wenn die

Salzsäure durch Kochsalz ersetzt wird, verhält sich *o*-Nitranilin in diesem Falle ganz anders. Ersatz von Säure durch Salz bewirkt hier eine Herabsetzung der Geschwindigkeit. Vergleicht man z. B. Tabelle 44 und 48, so sieht man, dass Ersatz von noch nicht ganz der Hälfte Säure durch Chlornatrium eine Herabminderung der Geschwindigkeitskonstante von 19·05 auf 11·77 zur Folge hat. Wird Tabelle 46 mit der in der ersten Abhandlung mitgeteilten Tabelle 44 zusammengehalten, in der das Ergebnis der Reduktion des Nitrokörpers von derselben Konzentration mit 1·4-norm. Salzsäure niedergelegt ist, so sieht man, dass daselbst die Konstante 35·47 ist, während mit 1-norm. Salzsäure und 0·4-norm. Kochsalz 29·28 erhalten wird. Damit ist wohl bewiesen, dass die in der ersten Mitteilung aufgestellte Meinung, die abnorme Steigerung der Reduktionsgeschwindigkeit des *o*-Nitranilins bei Säurezusatz hänge mit der abnehmenden Hydrolyse des salzsauern *o*-Nitranilins zusammen, richtig ist. Dies lässt sich auch quantitativ verfolgen, wenn man die hydrolytische Konstante des salzsauern *o*-Nitranilins kennt. Diese ist in der ersten Abhandlung zu 0·857 angenommen worden. Der Wert dürfte wohl etwas zu klein sein, denn die daselbst angewandte Methode der Löslichkeitserhöhung enthält eine sehr bedeutende Fehlerquelle, wenn man mit so konzentrierten Säurelösungen arbeitet, wie sie wegen der Schwäche der Base nötig sind. Wir haben uns nämlich durch Versuche, die noch nicht abgeschlossen sind, überzeugt, dass die Löslichkeit des *o*-Nitranilins durch Salzzusätze sehr stark beeinflusst wird, und darum kann die Erhöhung der Löslichkeit durch Säuren nicht als Mass für die Stärke der Base angesehen werden. Dagegen spricht auch, dass Salpetersäure eine andere Löslichkeitserhöhung gibt als Salzsäure. Rechnen wir die hydrolytische Konstante gleich 1, so finden wir, dass in einer 0·00833-norm. Lösung der Base in 1-norm. Salzsäure die Konzentration des salzsauern Salzes gleich 0·00416 ist; hingegen in einer 0·55-norm. Lösung gleich 0·00302. Da die Chlorkonzentration in den Versuchsreihen 44 und 48 gleich ist, so müssen sich die Geschwindigkeiten verhalten, wie die Konzentration der salzsauern Salze, und legt man die in Tabelle 44 gefundene Konstante 19·05 der Rechnung zugrunde, so berechnet sich für Tabelle 48 $k = 13{\cdot}8$, während 11·8 gefunden ist. Nimmt man Tabelle 44 und 46, so müssen beide die gleiche Konzentration des salzsauern *o*-Nitranilins besitzen, die Chlorionenkonzentrationen verhalten sich aber wie 1 zu 1·4. Es wäre demnach für Tabelle 46 die Konstante 19·05 . 1·4 zu erwarten, also 26·67, während 29·28 gefunden ist. Ebenso wäre nach Tabelle 41 der ersten Abhandlung für 1·4-norm. Chlor 29·7 zu erwarten, während

Tabelle 47 (oben) 31·5 ergibt. Tabelle 44 und 45 unterscheiden sich dadurch, dass in 45 die Chlorionenkonzentration die doppelte ist, als in 44, die Konzentration des salzsauern *o*-Nitranilins muss aber (angenähert) dieselbe sein, also wäre die Konstante 38·1 für Tabelle 45 zu erwarten. Gefunden wurde 45·5. Dies sind zwar keine glänzenden Übereinstimmungen, aber die Beziehung zwischen Hydrolyse, Säurekonzentration und Chlorkonzentration tritt doch überall deutlich hervor.

C. Die Reduktionsgeschwindigkeit von Nitroso- und N-Hydroxylaminoverbindungen.

Aus den wässerigen Lösungen der Salze der drei Nitrobenzolsulfosäuren und der 1, 2, 4-Nitrotoluolsulfosäure lassen sich durch Behandeln mit Zinkstaub und etwas Essigsäure Lösungen der entsprechenden *N*-Hydroxylaminosulfosäuren erhalten, die bis zu 80% der theoretischen Menge an diesen Verbindungen enthalten. Die zweckmässigste Art der Darstellung ist folgende: 100 ccm einer 0·15-norm. Lösung des betreffenden sulfosauren Salzes werden mit 8 g eines ca. 75%igen Zinkstaubs und 3·5 ccm Eisessig zusammengebracht und 2—3 Minuten unter Wasserkühlung geschüttelt, worauf der überschüssige Zinkstaub durch Filtrieren durch ein schnellfiltrierendes Faltenfilter entfernt wird. Die so erhaltene Lösung des Salzes der *N*-Hydroxylaminosulfosäure hielt sich, wie besondere Versuche gezeigt haben, eine Zeitlang unverändert. Die Bestimmung des Gehalts an Hydroxylaminoverbindung erfolgt durch Eintragen eines abgemessenen Volumens der Lösung in ein abgemessenes Volumen von $^1/_{10}$-norm. Jod—Jodkaliumlösung und Entfernung des überschüssigen Jods mit $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung, wie schon in der Einleitung bemerkt ist. Dass diese Methode gute Resultate gibt, zeigt sich zur Genüge darin, dass alle weiter unten mitgeteilten Versuchsreihen, in denen die Konzentration der Hydroxylaminolösungen in dieser Weise bestimmt sind, sehr gute Konstanten geben, was nicht möglich wäre, wenn die in die Reaktionsgleichung eingesetzten Anfangskonzentrationen nicht richtig wären.

a. Die Geschwindigkeit des Übergangs Nitrosoverbindung—Hydroxylaminoverbindung.

Diese Versuche wurden so angestellt, dass zuerst auf die oben angegebene Art Nitroverbindung zur Hydroxylaminoverbindung reduziert wurde, worauf durch Eintragen in überschüssige Jodlösung und Entfernen des Jodüberschusses mit Thiosulfat eine Lösung des Nitrosokörpers bereitet wurde. Die Konzentration derselben war durch den

Jodverbrauch bestimmt. Dann wurde eine abgemessene Lösung von Zinnchlorür von bekanntem Zinn- und Salzsäuregehalt zugesetzt, wodurch die grüne Farbe sofort verschwindet. Nun wird die salzsaure Lösung sofort mit Jod titriert und so das unverbrauchte Zinnchlorür bestimmt. Die so erhaltene Lösung kann wieder in Jodlösung, die zur Abstumpfung der freien Säure mit Natriumacetat versetzt ist, eingetragen werden, und sie zeigt dann wieder die grüne Farbe der Nitrosoverbindung, und die Menge des zur Oxydation verbrauchten Jods ist fast dieselbe, wie bei der ersten Oxydation.

Versuche mit *m*-Hydroxylaminobenzolsulfosäure.

α. 10 ccm verbrauchten bei der Oxydation zum Nitrosokörper **24·58** ccm $^1/_{10}$-norm. Jod. Zugesetzt 25 ccm 0·1352-norm. Zinnlösung, 2·0-norm. Salzsäure, entsprechend 67·60 ccm Jod. Nach der Mischung zurücktitriert mit 43·67 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod. Zinnverbrauch entsprechend **23·93** ccm $^1/_{10}$-norm. Jod.

β. 10 ccm verbrauchten **23·68** ccm Jod. Zugesetzt Zinnchlorür wie oben. Zurücktitriert mit 45·1 ccm Jod. Zinnverbrauch entsprechend **22·5** ccm $^1/_{10}$-norm. Jod.

γ. 10 ccm verbrauchten **21·03** ccm $^1/_{10}$-norm. Jod. Zugesetzt 25 ccm 0·1364-norm. Zinnlösung, 2-norm. *HCl*, entsprechend 68·18 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod. Zurücktitriert mit 48·97 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod. Zinnverbrauch entsprechend **19·61** ccm $^1/_{10}$-norm. Jod.

δ. 10 ccm verbrauchten **20·74** ccm Jod. Zugesetzt Zinnlösung wie in Versuch *γ*. Zurücktitriert mit 49·0 ccm Jod. Zinnverbrauch entsprechend **19·18** ccm $^1/_{10}$-norm. Jod.

Versuche mit Hydroxylaminotoluolsulfosäure, $C_6H_3\overset{1}{CH_3}\overset{2}{SO_3H}\overset{4}{NHOH}$.

ε. 10 ccm verbrauchten bei der Oxydation zum Nitrosokörper **23·88** ccm $^1/_{10}$-norm. Jod. Zugesetzt 25 ccm 0·1365-norm. Zinnlösung, 1-norm. *HCl*, entsprechend 68·25 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod. Zurücktitriert mit 45·08 ccm Jod. Zinnverbrauch entsprechend **23·17** ccm $^1/_{10}$-norm. Jod.

ζ. 10 ccm verbrauchten **23·95** ccm $^1/_{10}$-norm. Jod. Zinnzusatz wie in Versuch *ε*. Zurücktitriert mit 45·08 ccm Jod. Zinnverbrauch entsprechend **23·25** ccm $^1/_{10}$-norm. Jod.

η. 10 ccm verbrauchten **23·4** ccm $^1/_{10}$-norm. Jod. Zinnzusatz derselbe wie oben. Zurücktitriert mit 45·9 ccm Jod. Zinnverbrauch entsprechend **22·35** ccm $^1/_{10}$-norm. Jod. Neuerdings eingetragen in 20·85 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung und Natriumacetat. Zurücktitriert mit 0·5 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat. Jodverbrauch **20·35** ccm.

ϑ. 10 ccm verbrauchten **23·33** ccm $^1/_{10}$-norm. Jod. Derselbe Zinnzusatz. Zurücktitriert mit 46·12 ccm Jod. Zinnverbrauch entsprechend **22·13** ccm $^1/_{10}$-norm. Jod. Eingetragen in 24·56 $^1/_{10}$-norm. Jodlösung plus Natriumacetat. Zurücktitriert mit 4·1 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat. Jodverbrauch **20·46** ccm

Damit dürfte bewiesen sein, dass bei der momentanen Einwirkung von Zinnchlorür der Nitrosokörper zum Hydroxylaminokörper reduziert wird. Dies folgt daraus, dass auf zwei Atome Jod, die zur Oxydation des Hydroxylaminkörpers verbraucht wurden, ein Molekül Zinnchlorür zur augenblicklichen Reduktion des Nitrosokörpers benötigt wird. Dass es wirklich die Hydroxylaminoverbindung ist, die durch das Zinnchlorür entsteht, folgt aus der Möglichkeit, aus dem Reduktionsprodukt die Nitrosoverbindung beinahe in theoretischer Menge zu restituieren.

b. Die Geschwindigkeit des Übergangs Hydroxylaminoverbindung—Aminoverbindung.

Es ist oben schon besprochen, dass die durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure aus den Lösungen der Nitrokörper gewonnenen Hydroxylaminoverbindungen durch Zinnchlorür und Salzsäure mit endlicher Geschwindigkeit weiter reduziert werden. Der Fortschritt der Reaktion lässt sich durch Titrieren mit Jodlösung in der sauren Lösung des herauspipettierten Reduktionsgemisches bestimmen. Zuerst wurde untersucht, ob sich nicht die bekannte umlagernde Wirkung der Salzsäure auf Hydroxylaminoderivate dabei störend bemerkbar macht. Es zeigte sich aber durch besondere Versuche, dass diese Einwirkung bei 25° äusserst langsam vor sich geht, so dass darauf keine Rücksicht genommen zu werden braucht. Die Geschwindigkeitsmessungen wurden folgendermassen ausgeführt: 0·15-norm. Lösungen der betreffenden Nitrokörper wurden in der oben angegebenen Weise mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert, dann wurden 10 ccm der reduzierten Lösung in eine abgemessene Jodlösung eingetragen und, wie schon besprochen, durch Zurücktitrieren des Jods der ursprüngliche Gehalt an Hydroxylaminoverbindung bestimmt. Darauf wurden 50 oder 100 ccm der Reduktionsmischung mit einer abgemessenen Wassermenge von 25° verdünnt und diese Lösung in den Thermostaten gebracht. Eine abgemessene Mischung von Zinnchlorür und Salzsäure von bekanntem Gehalt war schon vorher auf 25° vorgewärmt, und nun wurden die beiden Lösungen vermischt, von welchem Zeitpunkt ab die Reaktionsdauer gezählt wurde. Das Gesamtvolumen war meist 200 oder 400 ccm. Die einzelnen Proben wurden in Wasser eingetragen, und nun wurde schnell so lange $^1/_{10}$ Jodlösung zufliessen gelassen, bis die zugesetzte Stärke Blaufärbung zeigte. In allen Lösungen war natürlich von der Darstellung her etwas Zinkacetat enthalten, das durch die Salzsäure in Chlorzink übergeführt wurde. Der Zinkgehalt wurde in jeder Versuchsreihe bestimmt. Die Normalität des Zinks war meist ca. 0·06 oder 0·03. Bei der Angabe der Normalität der freien Salzsäure wurde darauf keine Rücksicht genommen, denn es zeigte sich, dass Metallchloride ähnlich wie freie Salzsäure auf die Reaktionsgeschwindigkeit wirken. Die vorhandene geringe Menge freier Essigsäure übt keinen Einfluss aus. Die Berechnung erfolgte nach der Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung bei ungleicher Konzentration der reagierenden Stoffe:

$$k = \frac{1}{t(a-b)}\left\{\ln\frac{a-x}{b-x} - \ln\frac{a}{b}\right\}.$$

1. *m*-Hydroxylaminobenzolsulfosäure.

Tabelle 49.

Hydroxylamino = 0·06145-n.
$SnCl_2$ = 0·0338-n. HCl = 1·0-n.
20 ccm entsprechen 13·52 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
7	9·41	0·927
15	6·81	0·885
20	5·51	0·897
25	4·70	0·885
35	3·35	0·890
50	2·20	0·867

k im Mittel: 0·892

Tabelle 50.

Hydroxylamino = 0·061025-n.
$SnCl_2$ = 0·0676-n. HCl = 1·0-n.
20 ccm entsprechen 27·04 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$a-x$	k
5	21·20	0·892
10	17·47	0·901
20	13·02	0·913
35	9·77	0·894
50	7·90	0·883
65	6·75	0·891
100	5·22	0·886
145	4·20	0·900

k im Mittel: 0·895

Tabelle 51.

Hydroxylamino = 0·03051-n.
$SnCl_2$ = 0·0338-n. HCl = 1·0-n.
20 ccm entsprechen 13·52 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$a-x$	k
5	11·91	0·863
10	10·62	0·892
20	8·71	0·923
35	7·01	0·909
50	5·90	0·905
65	5·05	0·927
100	3·92	0·926
145	3·10	0·938

k im Mittel: 0·909

Tabelle 52.

Hydroxylamino = 0·02994-n.
$SnCl_2$ = 0·0338-n. HCl = 1·0-n.
20 ccm entsprechen 13·52 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$a-x$	k
5	12·02	(1·052)
10	10·68	0·903
20	8·85	0·904
30	7·51	0·934
45	6·31	0·914
65	5·12	0·942
85	4·43	0·932
125	3·52	0·941

k im Mittel: 0·924

Tabelle 53.

Hydroxylamino = 0·027125-n.
$SnCl_2$ = 0·02225-n. HCl = 0·5-n.
25 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
8	10·20	0·409
23	8·85	0·401
39	7·64	0·414
60	6·51	0·409
88	5·30	0·419
121	4·36	0·416
180	3·21	0·418

k im Mittel: 0·412

Tabelle 54.

Hydroxylamino = 0·028186-n.
$SnCl_2$ = 0·02225-n. HCl = 0·5-n.
25 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
10	9·95	0·414
20	9·10	0·404
35	7·75	0·427
60	6·32	0·417
90	5·02	0·427
126	4·01	0·424
160	3·00	0·402

k im Mittel: 0·416

Tabelle 55.

Hydroxylamino = 0·02941-n.
$SnCl_2$ = 0·0338-n. HCl = 2·0-n.
20 ccm entsprechen 13·52 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$a-x$	k
5	10·88	1·66
10	9·20	1·64
15	7·99	1·64
25	6·33	1·69
40	5·05	1·63
55	4·23	1·64
80	3·40	1·66
155	2·42	1·68

k im Mittel: 1·65

Tabelle 56.

Hydroxylamino = 0·027287-n.
$SnCl_2$ = 0·02225-n. HCl = 2·0-n.
25 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
5	9·08	1·61
10	7·60	1·62
15	6·33	1·61
23	5·27	1·61
32	4·25	1·62
43	3·40	1·62
73	2·07	1·61

k im Mittel: 1·61

Tabelle 57.

Hydroxylamino = 0·02906-norm. $SnCl_2$ = 0·0338-norm.
HCl = 1·0-norm. $NaCl$ = 1·0-norm.
20 ccm entsprechen 13·52 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod.

t in Minuten	$a-x$	k
5	11·10	1·57
10	9·49	1·51
20	7·42	1·52
35	5·79	1·48
50	4·68	1·55
70	3·98	1·49
105	3·23	1·48

k im Mittel: 1·51

Die folgenden Versuche wurden statt mit den Chlorverbindungen mit den entsprechenden Bromverbindungen angestellt.

Tabelle 58.

Hydroxylamino = 0·024125-n.
$SnBr_2$ = 0·02255-n. HBr = 1·0-n.
25 ccm entsprechen 11·275 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
5	7·60	3·91
10	5·84	3·72
15	4·66	3·73
25	3·35	3·63
35	2·59	3·58
50	1·94	3·46

k im Mittel: 3·67

Tabelle 59.

Hydroxylamino = 0·024825-n.
$SnBr_2$ = 0·02255-n. HBr = 1·0-n.
25 ccm entsprechen 11·275 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
3	8·73	3·83
6	7·28	3·57
10	5·87	3·55
19	3·97	3·59
30	2·81	3·56
45	1·96	3·52

k im Mittel: 3·60

Tabelle 60.

Hydroxylamino = 0·0254-n. $SnBr_2$ = 0·02255-n. HBr = 2·0-n. 25 ccm entsprechen 11·275 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
5	5·26	8·45
7	4·30	8·36
10	3·32	8·14
13	2·70	8·16
18	1·97	8·25
28	1·24	8·08

k im Mittel: 8·26

Tabelle 61.

Hydroxylamino = 0·0275-n. $SnBr_2$ = 0·02255-n. HBr = 1·0-n. KBr = 1·0-n. 25 ccm entsprechen 11·275 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
2	7·65	8·27
5	5·27	7·54
8	3·82	7·60
12	2·66	7·73
17	1·83	7·81
29	0·83	8·24

k im Mittel: 7·87

Fasst man die in den Tabellen 49—61 enthaltenen Versuchsergebnisse zusammen, so sieht man zunächst, um wieviel schneller der Übergang Hydroxylamino—Amino vor sich geht, als die Reduktion von Nitrokörper zu Nitrosokörper. Für letztere Reaktion wurde bei *m*-Nitrobenzolsulfosäure für 1-norm. Salzsäure die Stundenkonstante 4·38 gefunden, entsprechend einer Minutenkonstante 0·073. Für die Reduktion der *m*-Hydroxylaminobenzolsulfosäure ergibt sich hingegen die Minutenkonstante **0·905** im Mittel. Aus den Versuchsreihen mit verschiedenen Salzsäurekonzentrationen folgt, dass ähnlich, wie bei der Reduktion der Nitrokörper, angenähert Proportionalität zwischen der Konzentration der Säure und der Reduktionsgeschwindigkeit besteht. Endlich zeigt Tabelle 57, dass die freie Säure zum Teil durch Chlornatrium ersetzt werden kann, ohne dass die Reduktionsgeschwindigkeit eine erhebliche Änderung erfährt. Vollständige Gleichheit besteht allerdings nicht, der mit Kochsalzzusatz erhaltene Wert bleibt hinter dem mit 2-norm. Salzsäure erzielten etwas zurück. Es zeigen sich also im allgemeinen ähnliche Verhältnisse, wie bei der Reduktion der Nitrokörper, und man ist berechtigt, als denjenigen Bestandteil der Zinnlösung, der hauptsächlich die Reduktion der *m*-Hydroxylaminobenzolsulfosäure bewirkt, das Ion $SnCl_3'$ anzusehen. Die Tabellen 58—62 zeigen, dass bei der Reduktion mit Zinnbromür und Bromwasserstoffsäure ähnliche Verhältnisse vorherrschen, wie bei Anwendung der entsprechenden Chlorverbindungen. Bromkalium vermag die Bromwasserstoffsäure zu ersetzen, die Proportionalität zwischen Bromkonzentration und Geschwindigkeit ist aber nicht so scharf ausgeprägt. Auffällig ist, dass das Verhältnis $\frac{k_{Br}}{k_{Cl}}$ hier nur gleich ca. 4 ist, während es sich bei der Reduktion der Nitrokörper als ca. 8 ergeben hat.

2. *p*-Hydroxylaminobenzolsulfosäure.

Die Versuche wurden in gleicher Weise wie bei der *m*-Verbindung vorgenommen.

Tabelle 62.

Hydroxylamino = 0·029975-n.
$SnCl_2$ = 0·021625-n. HCl = 1·0-n.
25 ccm entsprechen 10·81 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	*b — x*	*k*
5	9·56	(0·868)
10	8·39	0·932
18	7·07	0·918
30	5·60	0·922
45	4·35	0·923
61	3·40	0·933
82	2·57	0·933
	k im Mittel:	0·927

Tabelle 63.

Hydroxylamino = 0·028375-n.
$SnCl_2$ = 0·02225-n. HCl = 1·0-n.
25 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	*b — x*	*k*
7	9·34	0·949
16	7·62	0·969
32	5·75	0·939
59	4·41	0·948
75	3·20	0·931
132	1·80	0·929
	k im Mittel:	0·944

Tabelle 64.

Hydroxylamino = 0·014-n.
$SnCl_2$ = 0·011125-n. HCl = 1·0-n
50 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	*b — x*	*k*
17	8·86	1·05
37	7·15	1·03
60	5·80	1·00
90	4·50	1·02
165	2·80	1·01
385	0·98	1·03
	k im Mittel:	1·02

Tabelle 65.

Hydroxylamino = 0·027675-n.
$SnCl_2$ = 0·02225-n. HCl = 0·5-n.
25 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	*b — x*	*k*
10	10·00	0·402
25	8·63	0·406
38	7·68	0·409
58	6·66	0·392
89	5·31	0·403
122	4·35	0·403
300	1·95	0·402
	k im Mittel:	0·402

Tabelle 66.

Hydroxylamino = 0·027175-n.
$SnCl_2$ = 0·02225-n. HCl = 2·0-n.
25 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	*b — x*	*k*
5	8·80	1·95
10	7·25	1·92
18	5·52	1·95
30	4·10	1·87
44	2·98	1·90
60	2·20	1·91
88	1·45	1·87
	k im Mittel:	1·91

Tabelle 67.

Hydroxylamino = 0·0297-n.
$SnBr_2$ = 0·02255-n. HBr = 1·0-n.
25 ccm entsprechen 11·275 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	*b — x*	*k*
3	8·06	4·27
6	6·14	4·28
9	4·90	4·23
14	3·46	4·34
20	2·47	4·33
28	1·70	4·28
38	1·05	4·34
	k im Mittel:	4·30

Die Versuche mit *p*-Hydroxylaminobenzolsulfosäure haben folgendes ergeben: Die Konstante für 1-norm. Salzsäure ist im Mittel **0·964**, also wenig verschieden von der für die *m*-Verbindung. Dies zeigt, dass die Geschwindigkeitskonstanten für die Reduktion verschiedener Hydroxylaminoverbindungen nicht in demselben Verhältnis stehen müssen wie die der entsprechenden Nitroverbindungen. Die *K*-Werte für *m*- und *p*-Nitrobenzolsulfosäure sind je 4·38 und 7·74, differieren also sehr bedeutend. Weiter zeigt es sich, dass das Proportionalitätsgesetz in den Reihen mit 1- und 2-norm. Salzsäure wieder recht scharf zum Ausdruck kommt. Der Wert für 0·5-norm. Salzsäure (Tabelle 65) bleibt etwas zurück, ähnlich, wie bei der *m*-Verbindung beobachtet wurde. Ersatz des Chlors durch Brom (Tabelle 67) bewirkt wieder eine Erhöhung der Reduktionsgeschwindigkeit, der Quotient $\frac{K_{Br}}{K_{Cl}}$ ist 4·47, gegen 4 bei der *m*-Verbindung. Die Einwirkung von Chlornatrium auf die Geschwindigkeit wurde bei der *p*-Verbindung nicht untersucht.

3. *o*-Hydroxylaminobenzolsulfosäure.

Bei den Versuchen mit dieser Säure, deren Lösungen in gleicher Weise, wie die der Isomeren bereitet wurden, ergeben sich verschiedene Unregelmässigkeiten, wie sich aus dem beigefügten Versuchsmaterial (Tabelle 68—81) erkennen lässt.

Bei der *o*-Hydroxylaminobenzolsulfosäure tritt die eigentümliche Erscheinung auf, dass die Geschwindigkeitskonstante von der Konzentration der Hydroxylaminoverbindung abhängig ist, dass also die Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung nicht unbedingt gilt. Dies geht für die Lösungen mit 1-norm. Salzsäure aus den Reihen 68, 69 und 70 einerseits, den Reihen 71 und 72 anderseits hervor, für Lösungen mit 2-norm. Säure zeigt dies der Vergleich der Reihen 75 und 76. Die konzentriertern Reaktionsmischungen werden im Verhältnis langsamer reduziert, als die verdünntern. Es ist schwer, einen Grund für diese Erscheinung anzugeben, denn die Dissociationsverhältnisse, elektrolytische wie eventuelle hydrolytische, können bei dem grossen Überschuss an Salzsäure von der Konzentration der Hydroxylaminosulfosäure nur sehr wenig abhängig sein. Jedenfalls zeigt es sich, dass die Geschwindigkeitskonstante (1·5 im Mittel für die stärkern, 1·83 für die schwächern Lösungen) die höchste ist, die sich bei den drei Hydroxylaminosulfosäuren findet, während *o*-Nitrobenzolsulfosäure von allen drei Isomeren am langsamsten reduziert wird.

Hinsichtlich des Proportionalitätsgesetzes ergibt es sich für die Ver-

Tabelle 68.

Hydroxylamino = 0·028525-n.
$SnCl_2$ = 0·021625-n. HCl = 1·0-n.
25 ccm entspechen 10·81 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
5	8·86	1·51
11	7·22	1·50
19	5·78	1·46
26	4·88	1·44
35	4·00	1·43
50	2·98	1·43
65	2·37	1·39
		k im Mittel: 1·45

Tabelle 69.

Hydroxylamino = 0·025-n.
$SnCl_2$ = 0·02225-n. HCl = 1·0-n.
25 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
5	9·30	1·55
15	7·02	1·51
30	4·88	1·60
45	3·70	1·61
60	2·95	1·61
93	1·98	1·61
		k im Mittel: 1·58

Tabelle 70.

Hydroxylamino = 0·02685-n.
$SnCl_2$ = 0·02225-n. HCl = 1·0-n.
25 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
5	9·15	1·58
10	7·82	1·52
18	6·22	1·53
29	4·80	1·53
43	3·65	1·52
66	2·50	1·53
		k im Mittel: 1·53

Tabelle 71.

Hydroxylamino = 0·012331-n.
$SnCl_2$ = 0·010813-n. HCl = 1·0-n.
50 ccm entsprechen 10·81 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
6	9·30	(2·19)
15	7·99	1·88
25	6·79	1·86
36	5·82	1·84
48	5·00	1·84
65	4·10	1·86
90	3·18	1·90
		k im Mittel: 1·86

Tabelle 72.

Hydroxylamino = 0·012687-n.
$SnCl_2$ = 0·011125-n. HCl = 1·0-n.
50 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
10	8·95	1·91
20	7·47	1·88
36	6·00	1·79
50	5·11	1·74
76	3·90	1·75
115	2·80	1·74
		k im Mittel: 1·80

Tabelle 73.

Hydroxylamino = 0·026125-n.
$SnCl_2$ = 0·02225-n. HCl = 0·5-n.
25 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
10	10·01	0·423
20	9·05	0·431
35	7·87	0·441
61	6·36	0·446
90	5·22	0·445
150	3·76	0·439
		k im Mittel: 0·437

Tabelle 74.

Hydroxylamino = 0·02534-n.
$SnCl_2$ = 0·02225-n. HCl = 1·5-n.
25 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	*b* − *x*	*k*
5	8·66	2·27
9	7·31	2·22
15	5·91	2·20
22	4·78	2·21
30	3·88	2·23
41	3·02	2·23
59	2·21	2·23

k im Mittel: 2·23

Tabelle 75.

Hydroxylamino = 0·024-n.
$SnCl_2$ = 0·0225-n. HCl = 2·0-n.
25 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	*b* − *x*	*k*
4	8·60	3·03
8	6·98	3·03
13	5·65	3·00
20	4·40	3·02
29	3·35	3·08
44	2·41	3·04
65	1·76	3·08

k im Mittel: 3·04

Tabelle 76.

Hydroxylamino = 0·014362-n.
$SnCl_2$ = 0·011125-n. HCl = 2·0-n.
50 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	*b* − *x*	*k*
6	8·28	3·83
12	6·48	3·85
18	5·30	3·79
30	3·75	3·78
46	2·52	3·83
63	1·78	3·83
97	0·98	3·82

k im Mittel: 3·82

Tabelle 77.

Hydroxylamino = 0·0251-n.
$SnBr_2$ = 0·02-n. HBr = 1·0-n.
25 ccm entsprechen 10·0 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	*b* − *x*	*k*
4	6·45	5·20
7	4·99	5·20
11	3·73	5·24
15	3·03	5·01
20	2·20	5·15
30	1·43	5·21
40	1·00	5·10

k im Mittel: 5·16

Tabelle 78.

Hydroxylamino = 0·02484-n.
$SnBr_2$ = 0·02-n. HBr = 0·5-n.
25 ccm entsprechen 10 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	*b* − *x*	*k*
5	8·55	1·34
10	7·46	1·33
20	5·85	1·34
30	4·75	1·34
45	3·70	1·32
57	3·10	1·31
88	2·05	1·32

k im Mittel: 1·33

Tabelle 79.

Hydroxylamino = 0·02829-n.
$SnBr_2$ = 0·024-n. HBr = 1·5-n.
25 ccm entsprechen 12 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	*b* − *x*	*k*
2	7·50	10·21
4	5·28	10·33
7	3·60	10·12
10	2·60	10·21
15	1·67	10·30
20	1·15	10·37

k im Mittel: 10·25

Tabelle 80.

Hydroxylamino = 0·027975-n.
$SnBr_2$ = 0·024-n. HBr = 1·5-n.
25 ccm entsprechen 12·0 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
3	6·20	10·30
6	4·11	10·04
9	2·93	10·14
12	2·17	10·38
15	1·79	10·05
24	0·92	10·44

k im Mittel: 10·23

Tabelle 81.

Hydroxylamino = 0·027275-n.
$SnBr_2$ = 0·024-n. HBr = 2·0-n.
25 ccm entsprechen 12·0 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
2	6·70	13·90
4	4·61	13·47
6	3·33	13·87
9	2·43	13·16
13	1·63	13·35
19	1·00	13·55

k im Mittel: 13·55

suche mit Salzsäure, dass die Reduktionsgeschwindigkeit bei einer Salzsäurekonzentration 0·5 sehr viel kleiner ist, als berechnet wurde. Dies tritt hier noch viel deutlicher auf, als bei den Isomeren, indem das Verhältnis:

$$\frac{k_{1\cdot0}}{k_{0\cdot5}} = \frac{1\cdot53}{0\cdot437} = 3\cdot5$$

von dem berechneten 2 sehr bedeutend abweicht. Hält man die weitern Konstanten für stärkere Lösungen zusammen, so zeigt sich recht gute Übereinstimmung, wie die Werte 1·5, 2·23 und 3·04 für die Salzsäurekonzentrationen 1, 1·5 und 2 beweisen. Auch bei den schwächern Konzentrationen der Hydroxylaminoverbindung stimmen die Werte 1·83 und 3·82 für 1- und 2-norm. Salzsäure recht gut überein. Bei den Versuchen mit Zinnbromür und Bromwasserstoff zeigt sich wieder die Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante, das Verhältnis $\frac{k_{Br}}{k_{Cl}}$ ist hier $\frac{5\cdot16}{1\cdot5} = 3\cdot44$, also etwas, aber nicht viel kleiner, als bei den m- und p-Verbindungen. Die Proportionalität zwischen Geschwindigkeitskonstante und Bromwasserstoffkonzentration ist hier noch mehr verwischt, als die zwischen der Konstante und der Salzsäurekonzentration. Das Verhältnis der Konstanten für 0·5- und 1-norm. Säure ist hier 3·87 (Tabelle 77 und 78), aber auch bei den stärkern Säurekonzentrationen steigt die Geschwindigkeitskonstante viel schneller an, als der einfachen Proportionalität entspricht, wie die Werte 5·16, 10·24 und 13·55 für die Säurekonzentrationen 1, 1·5 und 2 zeigen. Der Einfluss des Neutralsalzzusatzes ist bei dieser Verbindung nicht studiert.

4. Hydroxylaminotoluolsulfosäure, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{S}O_3H\overset{4}{N}HOH$.

Bei der Hydroxylaminotoluolsulfosäure tritt die Abhängigkeit der Konstanten von der Konzentration des zu reduzierenden Stoffes, wie sie

Tabelle 82.

Hydroxylamino = 0·028488-n.
$SnCl_2$ = 0·021625-n. HCl = 1·0-n.
25 ccm entsprechen 10·81 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
5	8·65	1·70
10	7·15	1·69
18	5·52	1·68
28	4·20	1·67
40	3·13	1·69
61	2.05	1·69

k im Mittel: 1·69

Tabelle 83.

Hydroxylamino = 0·0309-n.
$SnCl_2$ = 0·02225-n. HCl = 1·0-n.
25 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

in Minuten t	$b-x$	k
5	8·80	1·65
10	7·25	1·61
18	5·50	1·62
27	4·25	1·61
37	3·20	1·55
53	2·25	1·62
75	1·43	1·64

k im Mittel: 1·63

Tabelle 84.

Hydroxylamino = 0·014625-n.
$SnCl_2$ = 0·0108125-n. HCl = 1·0-n.
50 ccm entsprechen 10·81 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minutdn	$b-x$	k
10	8·52	1·78
18	7·30	1·73
28	6·12	1·71
42	4·88	1·72
60	3·79	1·72
85	2·75	1·76
110	2·12	1·74

k im Mittel 1·74

Tabelle 85.

Hydroxylamino = 0·01478-n.
$SnCl_2$ = 0·011125-n. HCl = 1·0-n.
50 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
10	8·80	1·74
20	7·22	1·72
36	5·58	1·67
58	4·02	1·71
80	3·07	1·71
112	2·15	1·73
115	1·45	1·72

k im Mittel: 1·71

Tabelle 86.

Hydroxylamino = 0·03035-n.
$SnCl_2$ = 0·02225-n. HCl = 0·5-n.
25 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
10	8·86	(0·815)
20	7·17	0·848
32	5·67	0·882
46	4·52	0·884
67	3·36	0·885
92	2·48	0·883
142	1·46	0·882

k im Mittel: 0·877

Tabelle 87.

Hydroxylamino = 0·0307-n.
$SnCl_2$ = 0·02225-n. HCl = 0·5-n.
25 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
10	8·60	0·920
20	7·00	0·889
30	5·73	0·909
45	4·46	0·908
60	3·59	0·900
80	2·70	0·917
110	1·93	0·901

k im Mittel: 0·906

Tabelle 88.

Hydroxylamino = 0·02994-n.
$SnCl_2$ = 0·02225-n. HCl = 1·5-n.
25 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
9	7·05	2·00
15	5·41	2·08
20	4·52	2·07
27	3·68	2·01
37	2·79	2·00
49	2·05	2·01
66	1·41	2·01

k im Mittel: 2·02

Tabelle 89.

Hydroxylamino = 0·02959-n.
$SnCl_2$ = 0·02225-n. HCl = 2·0-n.
25 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
5	7·90	2·44
9	6·35	2·49
14	5·02	2·50
19	4·06	2·53
26	3·18	2·49
33	2·53	2·50
48	1·64	2·51

k im Mittel: 2·49

Tabelle 90.

Hydroxylamino = 0·029325-n. $SnCl_2$ = = 0·02225-n. HCl = 0·5-n. $NaCl$ = 0·5-n.
25 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
5	9·43	1·22
11	7·80	1·26
20	6·10	1·28
30	4·82	1·29
44	3·65	1·29
62	2·70	1·28
90	1·80	1·27

k im Mittel: 1·27

Tabelle 91.

Hydroxylamino = 0·031063-n. $SnCl_2$ = 0·02225-n. HCl = 0·5-n. $NaCl$ = 0·5-n.
25 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
5	9·22	1·29
10	7·73	1·33
20	5·65	1·38
30	4·37	1·38
43	3·28	1·37
61	2·31	1·36
88	1·46	1·36

k im Mittel: 1·35

Tabelle 92.

Hydroxylamino = 0·0311-n. $SnCl_2$ = 0·02225-n. HCl = 0·5-n. $NaCl$ = 0·5-n.
25 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
5	9·22	1·29
10	7·71	1·34
21	5·62	1·32
31	4·30	1·36
46	3·09	1·36
62	2·29	1·35
85	1·52	1·37

k im Mittel: 1·34

Tabelle 93.

Hydroxylamino = 0·03086-n. $SnCl_2$ = 0·02225-n. HCl = 1·0-n. $NaCl$ = 1·0-n.
25 ccm entsprechen 11·125-n. $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
4	8·52	2·38
8	6·79	2·38
13	5·29	2·40
20	4·01	2·34
30	2·78	2·36
45	1·73	2·38
60	1·12	2·32

k im Mittel: 2·37

Tabelle 94.

Hydroxylamino = 0·02956-n. $SnCl_2$ = = 0·02225-n. HCl = 1·0-n. $NaCl$ = 1·0-n. 25 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
4	8·76	2·21
8	7·08	2·26
13	5·63	2·38
20	4·24	2·31
30	3·07	2·28
45	2·00	2·30
61	1·40	2·24
		k im Mittel: 2·27

Tabelle 95.

Hydroxylamino = 0·02985-n. $SnCl_2$ = 0·02225-n. HCl = 1·0-n. $NaCl$ = 1·0-n. 25 ccm entsprechen 11·125 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
4	8·60	2·37
8	6·91	2·38
13	5·46	2·37
20	3·93	2·37
32	2·74	2·37
48	1·75	2·36
64	1·15	2·35
		k im Mittel: 2·37

Tabelle 96.

Hydroxylamino = 0·031113-n. $SnBr_2$ = 0·02255-n. HBr = 1·0-n. 25 ccm entsprechen 11·275 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
2	7·89	6·52
5	5·08	6·76
8	3·61	6·72
12	2·45	6·68
17	1·62	6·67
22	1·05	6·92
		k im Mittel: 6·71

Tabelle 97.

Hydroxylamino = 0·014294-n. $SnBr_2$ = 0·011325-n. HBr = 1·0-n. 50 ccm entsprechen 11·325 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

t in Minuten	$b-x$	k
4	7·4	(8·77)
8	5·74	7·73
12	4·56	7·53
16	3·70	7·49
22	2·86	7·46
30	2·04	7·33
45	1·22	7·31
		k im Mittel: 7·47

bei *o*-Hydroxylaminobenzolsulfosäure beobachtet wurde, viel schwächer hervor. Man kann als Geschwindigkeitskonstante für 1-norm. Salzsäure den Mittelwert der Tabellen 82—85 annehmen, d. i. **1·69**. Demnach hat die Säure eine sehr hohe Reduktionsgeschwindigkeit im Vergleich mit *m*- und *p*-Benzolsulfosäure, während die entsprechende Nitroverbindung viel langsamer reduziert wird, als die Sulfosäuren des Nitrobenzols. Wie in der ersten Abhandlung mitgeteilt, ist die (Stunden-) Konstante der Nitrotoluolsulfosäure 1·86. Man sieht daraus wieder deutlich, dass die für die Nitroverbindungen geltenden Geschwindigkeitsverhältnisse für die Hydroxylaminokörper nicht verbindlich sind, obgleich das reduzierende Agens ein und dasselbe ist. Das Proportionalitätsgesetz findet sich hier nicht erfüllt, die Abweichung liegt aber in der entgegengesetzten Richtung, als sonst meist beobachtet wurde, die Geschwindigkeit steigt nämlich langsamer an, als die Säurekonzentration, wie aus folgender Zusammenstellung deutlich hervorgeht·

Normalität der Salzsäure:	0·5	1·0	1·5	2·0
k	0·891	1·69	2·02	2·49

Diese Zahlen scheinen darauf hinzudeuten, dass mit wachsendem Säurezusatz ein Dissociationsvorgang zurückgedrängt wird, wobei die Dissociationsprodukte als die aktiven Stoffe bei dem Reduktionsvorgang anzusehen waren. Man muss sich vor Augen halten, dass die Hydroxylaminosulfosäuren amphotere Elektrolyte sind, und dass aller Analogie nach der basische Charakter der Gruppe *NHOH* durch die in *p*-Stellung befindliche Methylgruppe im Verhältnis zu den nicht methylierten Verbindungen verstärkt sein muss. Dieser Hypothese, dass eine Salzbildung die Ursache der Abnormität des Salzsäureeinflusses sei, steht aber das gleichfalls ungewöhnliche Verhalten der Hydroxylaminotoluolsulfosäure gegen Chlornatrium entgegen. Ein Chlornatriumzusatz müsste, wenn obige Hypothese richtig wäre, die Reduktionsgeschwindigkeit stärker erhöhen, als Zusatz von Salzsäure, denn während Chlornatrium die Konzentration des Ions $SnCl_3'$ in gleicher Weise wie Salzsäure vergrössert, könnte es hinsichtlich der Salzbildung keinen wesentlichen Einfluss ausüben. Im Gegenteil dazu zeigen aber die Versuchsreihen 90—95, dass Chlornatrium die Reduktionsgeschwindigkeit nicht einmal so stark beeinflusst, wie Salzsäure in äquivalenter Konzentration. Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, eine befriedigende Erklärung für diese Erscheinungen zu finden. — Was die Reduktion mit Zinnbromür und Bromwasserstoffsäure anbelangt, so zeigt es sich, dass der Quotient $\frac{k_{Br}}{k_{Cl}}$ wieder ca. 4 beträgt, wie bei *m*- und *p*-Hydroxylaminobenzolsulfosäure.

Zusammenfassung der erhaltenen Resultate.

1. *m*- und *o*-Nitrophenol, sowie *m*-Nitrobenzaldehyd verhalten sich bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in reaktionskinetischer Hinsicht genau so, wie in der ersten Mitteilung über die Reaktionskinetik derartiger Reduktionsprozesse dargelegt wurde. Die Reaktion ist hinsichtlich der Konzentrationen des Nitrokörpers und des Zinnchlorürs von zweiter Ordnung, die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Salzsäurekonzentration.

2. *o*- und *p*-Nitrobenzolsulfosäure, sowie *o*-Nitrobenzaldehyd verhalten sich insofern abweichend, als bei grössern Salzsäurekonzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit stärker zunimmt, als der einfachen Proportionalität entspricht. Die Ursache dieser Abweichung liess sich

trotz verschiedener, in dieser Richtung angestellten Versuche nicht mit Sicherheit feststellen.

3. *o*-Nitrobenzaldehyd reagiert nicht mit drei, sondern nur mit zwei Molekülen Zinnchlorür und liefert als Reaktionsprodukt Anthranil.

4. Versuche mit *m*-Nitrobenzolsulfosäure ergaben, dass die Reduktionsgeschwindigkeit nicht wesentlich geändert wird, wenn man einen Teil der Salzsäure durch Chlornatrium oder Chlorbaryum ersetzt. *o*-Nitrobenzaldehyd verhält sich in gleicher Weise. Bei *o*-Nitranilin wirkt Kochsalzzusatz zwar auch beschleunigend, aber nicht in gleichem Masse, wie ein äquivalenter Salzsäurezusatz. Dieses exzeptionelle Verhalten findet seine Erklärung darin, dass, wie schon früher gezeigt wurde, *o*-Nitranilin zum Teil als solches, zum Teil als salzsaures Salz in den Reduktionsmischungen enthalten ist, und dass es überwiegend die Reduktionsgeschwindigkeit dieses letztern Anteils ist, welche gemessen wird. — Die Versuche über den Einfluss der Metallchloride beweisen, dass das Ion $SnCl_3'$ bei der Zinnchlorürreduktion als der reagierende Stoff anzusehen ist.

5. Durch Reduktion der Lösungen der Salze der drei Nitrobenzolsulfosäuren und der Nitrotoluolsulfosäure mit Zinkstaub und etwas Essigsäure liessen sich Lösungen der Salze der entsprechenden Hydroxylaminosulfosäuren erhalten. Diese können durch Oxydation mit Jod—Jodkaliumlösung in die Salze der betreffenden Nitrosobenzol-, resp. Nitrosotoluolsulfosäuren übergeführt werden.

6. Die so erhaltenen Nitrosoverbindungen werden durch Zinnchlorür und Salzsäure mit unendlich grosser Geschwindigkeit zu den entsprechenden Hydroxylaminoverbindungen reduziert.

7. Die Reduktion der erwähnten Hydroxylaminoverbindungen zu Aminoverbindungen durch Zinnchlorür und Salzsäure geht mit einer zwar grossen, aber doch messbaren Geschwindigkeit vor sich. Die Reaktion ist hinsichtlich des Hydroxylaminokörpers und des Zinnchlorürs von zweiter Ordnung, Vergrösserung der Säurekonzentration vergrössert auch die Geschwindigkeit der Reduktion, doch besteht nicht in allen Fällen Proportionalität zwischen diesen beiden Grössen. Auch bei dieser Reduktion lässt sich die freie Säure zum Teil durch Metallchloride ersetzen, doch ist nicht in allen Fällen die beschleunigende Wirkung der letztern so gross, wie die der freien Säure. Ersetzt man bei der Reduktion der Hydroxylaminoverbindungen Zinnchlorür und Chlorwasserstoff durch Zinnbromür und Bromwasserstoff, so wird die Reduktionsgeschwindigkeit auf ungefähr den vierfachen Wert gesteigert, während

die analoge Variation bei der Reduktion der Nitrokörper eine Steigerung der Geschwindigkeit um das Achtfache hervorbringt. Alle diese Beobachtungen führen zu dem Schluss, dass auch die Reduktion der Hydroxylaminoverbindungen der Hauptsache nach durch die Ionen $SnCl_3'$, resp. $SnBr_3'$ bewirkt wird.

8. Es ist der Beweis erbracht, dass die Reduktion in saurer Lösung nach dem Haberschen Reduktionsschema:

$$R.NO_2 \rightarrow RNO \rightarrow RNHOH \rightarrow RNH_2$$

vor sich geht.

Christiania, Universitätslaboratorium.

Beiträge zur Kinetik photochemischer Reaktionen[1]).

I. Die Sauerstoffhemmung der photochemischen Chlorreaktionen in ihrer Beziehung zur photochemischen Induktion, Deduktion und Aktivierung.

Von

Robert Luther und Emanuel Goldberg.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Kürzlich wurde von dem einen von uns in Gemeinschaft mit F. Weigert[2]) auf Grund des vorhandenen Tatsachenmaterials die Vermutung ausgesprochen, dass die Geschwindigkeit einer photochemischen Reaktion ceteris paribus proportional der pro Zeiteinheit absorbierten Lichtmenge oder, was auf dasselbe herauskommt, proportional der Lichtstärke und der ersten Potenz der Konzentration des lichtempfindlichen Stoffes ist. Als einzige Ausnahme von dieser allgemeinen Regelmässigkeit fand sich in der Literatur die Angabe von Slator vor, dass die Geschwindigkeit der Photochlorierung von Benzol der zweiten Potenz der Chlorkonzentration proportional ist. Eine Nachprüfung und quantitative Erweiterung der mehr oder weniger beiläufigen Versuche Slators[3]) schien daher der Mühe wert.

Hemmende Wirkung des Sauerstoffs auf die Photochlorierung von Benzol.

Quantitative Versuche ergaben aber alsbald, dass der Reaktionsverlauf von einer bisher unbekannten Störung begleitet ist. Nach zahlreichen mühsamen Versuchen[4]) gelang es, die Ursache dieser Störungen in der hemmenden Wirkung, welche die Anwesenheit geringer Sauerstoffmengen auf die Reaktion ausübt, festzustellen. Um eine

---

[1]) Teilweise erweiterter Auszug aus der inzwischen in der Zeitschr. für wiss. Photographie **4**, 61 (1906) erschienenen Dissertation von E. Goldberg.

[2]) R. Luther und F. Weigert, Diese Zeitschr. **53**, 400 (1906).

[3]) Diese Zeitschr. **45**, 540 (1903).

[4]) Vgl. Zeitschr. für wiss. Photogr. **4**, 61 (1906).

angenäherte Vorstellung von dieser Sauerstoffwirkung zu geben, sind in der folgenden Tabelle die Zeiten angegeben, welche zum praktisch vollständigen Verbrauch von Chlor, d. h. der Entfärbung, erforderlich sind[1]). Die zylindrischen, oben mit Hahn versehenen Gefässe werden zur Hälfte mit einer Chlorlösung in Benzol gefüllt und in identischer Weise belichtet, der einzige Unterschied bestand in dem Inhalt der obern Hälfte des Gefässes. Auf vollkommene Gasfreiheit der Ausgangslösung wurde kein besonderes Gewicht gelegt.

Tabelle 1.

0·4-norm. (= 0·2-molar) Chlorlösung in Benzol.

Inhalt der obern Hälfte: Chlor + Benzoldampf +	Die Farbe d. Chlors verschwand nach	Belichtung
Vakuum	15 Min.	Bogenlampe
Luft, 1 Atm.	45 „	15 cm Entf.
Wasserstoff, 1 Atm.	15 „	„
Kohlensäure, 2½ Atm.	20 „	„
Stickstoff, 2½ Atm.	20 „	„
Sauerstoff, 1½ Atm.	150 „	„
Sauerstoff, 2½ Atm.	ca. 300 „	„
Vakuum	2 „	Sonnenlicht
Sauerstoff, 3½ Atm.	150 „	„

Nachdem die Reaktionshemmung durch Sauerstoff festgestellt war, wurde noch untersucht, ob umgekehrt bei möglichst vollständiger Entfernung des Sauerstoffs die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend steigt. Zu diesem Zweck wurde das Benzol in demselben Gefäss, in welchem es mit Chlor gesättigt wurde, vorher durch Auskochen vor der Luftpumpe gasfrei gemacht. Das über Schwefelsäure getrocknete, durch Glaswolle filtrierte Chlor aus dem Entwicklungsapparat ($CrO_3 + HCl$) wurde erst über eine Stunde lang in die Luft geleitet und erst dann, durch Umschaltung eines Dreiweghahns, in das entgaste Benzol eingeleitet. Die so erhaltene Lösung erwies sich in der Tat als ausserordentlich lichtempfindlich[2]), nämlich etwa zwanzigmal so empfindlich, wie eine Lösung, über der sich Luft von Atmosphärendruck befand.

[1]) Um diese Zeiten zu bestimmen, wurde die Farbe der Lösungen von Zeit zu Zeit mit der Farbe einiger sehr verdünnter Lösungen von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff verglichen.

[2]) Dieser Versuch erklärt die in die Lehrbücher übergegangene Literaturangabe, wonach Benzol von Chlor entweder im Sonnenlicht oder in der Siedehitze angegriffen wird (Heys, Lesimple). Nach Versuchen, die wir ad hoc anstellten, tritt im Dunkeln selbst bei Anwendung höherer Temperatur und Ausschluss von Sauerstoff keine merkliche Reaktion zwischen Chlor und Benzol ein. Beim Ein-

Die Sauerstoffhemmung ist eine Eigenschaft aller Photochlorierungen.

Die Sauerstoffhemmung ist bereits von Bunsen und Roscoe bei der photochemischen Reaktion zwischen Chlor und Wasserstoff beobachtet worden. Dasselbe beobachteten Wildermann[1]), sowie Dyson und Harden[2]) bei der Reaktion zwischen Chlor und Kohlenoxyd, und ersterer sprach diese Hemmung als charakteristisches Merkmal aller photochemischen Gasreaktionen an. Auf Grund unserer Versuche vermuteten wir, dass die Sauerstoffhemmung eine Begleiterscheinung der Photochlorierungen wäre, und stellten dementsprechend einige Versuche mit andern Chlorakzeptoren an, wobei die Versuchsanordnung der von Tabelle 1 entsprach.

Tabelle 2.

Reaktionsgemisch	Der obere Teil des Gefässes enthielt ausser den Dämpfen des Reaktionsgemenges Vakuum	Sauerstoff, $3^1/_2$ Atm.
	Entfärbung im Sonnenlicht nach Minuten	
Chlor + Toluol	0·5	150
Chlor + Xylol	12	90
Chlor + Essigsäure	15	50
Chlor + Benzol	2	150
Brom + Benzol	kein Unterschied	

Zieht man noch die Reaktionen Chlor + Wasserstoff und Chlor + Kohlenoxyd in Betracht, bei denen ebenfalls Sauerstoff stark verzögernd wirkt, so sieht man, dass die Photochlorierungen, bei denen diese Verzögerung eintritt, sehr mannigfacher Natur sein können: anorganisch und organisch, aliphatisch und aromatisch, Substitution und Addition. Vergleicht man damit die praktische Wirkungslosigkeit des Sauerstoffs auf die Photobromierung des Benzols, so erscheint die Verallgemeinerung berechtigt: die Reaktionshemmung durch Sauerstoff ist eine konstante Begleiterscheinung der Photochlorierungen. Ebenso berechtigt erscheint die Vermutung, dass die Ursache der Hemmung in allen Fällen die gleiche ist, und dass somit die an

leiten von Chlor in siedendes Benzol ist aber anderseits die Sauerstoffkonzentration so gering, die Lichtempfindlichkeit so gross, dass die übliche Laboratoriumsbeleuchtung ausreicht, um eine Reaktion zu bewirken. Die Bildung von Benzolhexachlorid aus Chlor und Benzol ohne Anwendung von „Katalysatoren" (vgl. S. 55) ist mithin eine rein photochemische Reaktion.

[1]) Diese Zeitschr. **42**, 257 (1903).

[2]) Trans. Chemic. Soc. **83**, 201 (1903).

einer Reaktion gemachten Erfahrungen sich auch auf die andern übertragen lassen. Die Reaktion zwischen Benzol und Chlor erschien als besonders geeignet hierzu, da sowohl die Sauerstoffempfindlichkeit, wie die Geschwindigkeit der „sauerstofffreien“ Reaktion relativ gering sind.

Die Sauerstoffhemmung macht sich sowohl im Dampfraum, wie in der flüssigen Phase geltend.

Da Wildermann annimmt, dass die Sauerstoffhemmung an den Gaszustand gebunden ist, so wurden besondere Versuche gemacht, um die Frage zu entscheiden, ob dies zutrifft. Es wurden zwei Lösungen belichtet, deren Chlorgehalt angenähert gleich, deren Gehalt an gelöster Luft aber sehr verschieden war. Diese Lösungen wurden in einem vollständig gefüllten Gefäss, also ohne Anwesenheit eines Dampf-, resp. Gasraums belichtet, und es ergab sich aus der Geschwindigkeit der Entfärbung, dass die sauerstoffärmere Lösung wesentlich rascher reagierte als die sauerstoffreichere. Auch im Dampfraum wird die Reaktion (erkenntlich durch die Bildung weisser Nebel von $C_6H_6Cl_6$) durch Sauerstoff verzögert.

Löslichkeit des Sauerstoffs in Benzol.

Um eine Vorstellung von der Menge des wirksamen Sauerstoffs zu haben, wurden mit dem Apparat von Geffcken[1]) nach der von Just und Geffcken detailliert beschriebenen Methode die Löslichkeit bestimmt.

Die Löslichkeit, d. h. $\frac{(O)_{\text{Benzol}}}{(O)_{\text{Gas}}}$ ergab sich bei 25·0° zu 0·180, 0·184, 0·190; im Mittel zu **0·185**.

Hieraus ergibt sich, dass ein Liter eines mit Luft gesättigten Benzols etwa $1\frac{1}{2}$—2 Millimole Sauerstoff enthält, während der Chlorgehalt bei den meisten Versuchen ca. 200 Millimole pro Liter betrug.

Bei der Photochlorierung in Gegenwart von Sauerstoff wird letzterer wahrscheinlich allmählich verbraucht.

Ein direkter Nachweis des Sauerstoffverbrauchs ist in Anbetracht der sehr grossen experimentellen Schwierigkeiten vorläufig noch nicht versucht worden. Dagegen sprechen eine ganze Reihe von Tatsachen indirekt mit grosser Wahrscheinlichkeit für die Annahme eines allmählichen Sauerstoffverbrauchs während der Reaktion.

[1]) Diese Zeitschr. **49**, 251 (1904).

1. In Tabelle 3 und 4 und Fig. 1 und 2 sind die Resultate einiger Messungen (Mittelwerte) über die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Chlor und Benzol im Licht (Bogenlampe) dargestellt[1]. Die Lösungen

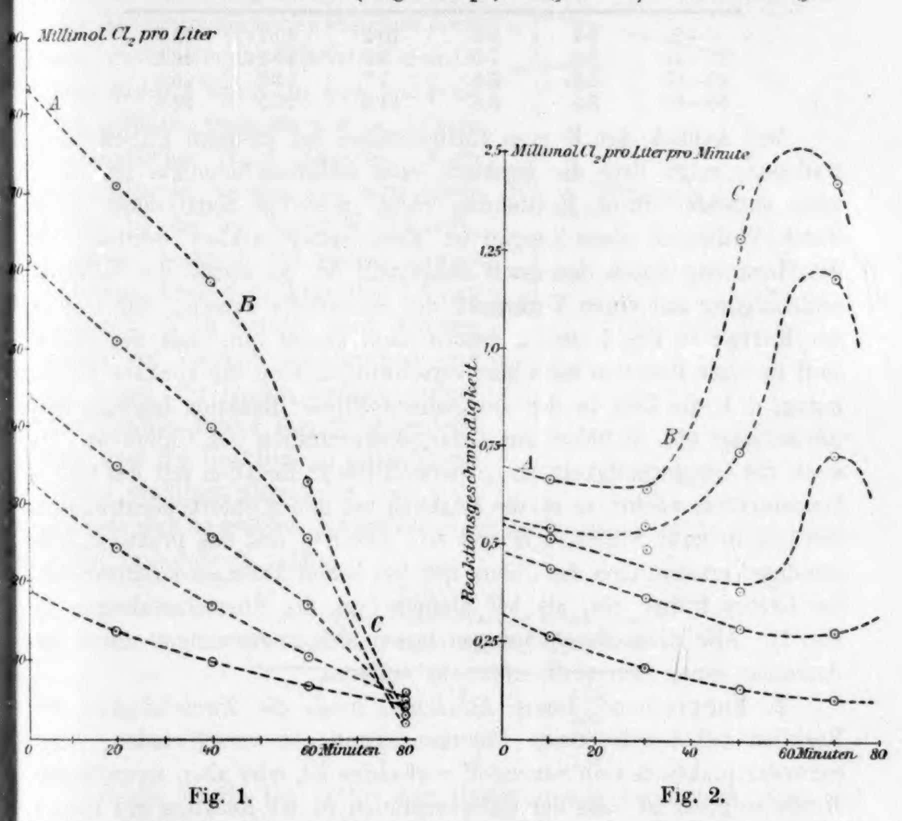


Fig. 1. Fig. 2.

können als luftgesättigt angesehen werden. In Fig. 1 ist die Abhängigkeit der Konzentration von der Zeit, in Fig. 2 die der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zeit dargestellt.

Tabelle 3.

Zeit in Minuten	Konzentration in Millimolen Cl_2 pro Liter				
0	19·0	33·1	45·6	61·8	85·0
20	13·6	24·5	35·4	51·1	71·3
40	10·1	17·2	25·6	40·3	58·5
60	7·3	11·4	17·9	25·4	33·0
80	5·1	5·8	3·1	1·9	4·4

[1] Diese Versuchsergebnisse erklären den Slatorschen Befund.

Tabelle 4.

Zeit in Minuten	Abnahme der Chlorkonzentration (Millimol / Liter) in 20 Minuten				
0—20	5·4	8·6	10·2	10·7	13·7
20—40	3·5	7·3	9·8	10·8	12·8
40—60	2·8	5·8	7·7	14·9	25·5
60—80	2·2	5·6	14·8	23·5	28·6

Der Anblick der Kurven (insbesondere bei grössern Chlorkonzentrationen) zeigt, dass die Reaktion eine selbstbeschleunigte ist. Dies kann entweder durch Entstehung eines „positiven Katalysators" oder durch Verbrauch eines „negativen Katalysators" erklärt werden. Da die Hemmung durch Sauerstoff festgestellt ist, so würde die Selbstbeschleunigung auf einen Verbrauch des Sauerstoffs deuten. Die Gestalt der Kurven in Fig. 1 und 2 deuten dann darauf hin, dass der Sauerstoff in einer Reaktion mit Chlor verschwindet, denn die konkave Krümmung, d. h. die Zeit, in der die „sauerstofffreie" Reaktion beginnt, tritt um so eher ein, je höher die Anfangskonzentration des Chlors ist. Da auch die Geschwindigkeit der „sauerstofffreien" Reaktion mit der Chlorkonzentration wächst, so ist die Reaktion bei hohen Chlorkonzentrationen deutlich in zwei Stufen, *AB* und *BC*, geteilt[1]), und das praktisch vollständige Verschwinden des Chlors tritt bei hohen Anfangskonzentrationen des Chlors früher ein, als bei kleinen (vgl. die Überschneidungen in Fig. 1). Alle diese Erscheinungen lassen sich ungezwungen durch die Annahme eines Sauerstoffverbrauchs erklären.

2. Entsprechend dieser Annahme, muss die Zweistufigkeit der Reaktion selbst bei grossen Chlorkonzentrationen verschwinden, wenn entweder praktisch kein Sauerstoff vorhanden ist, oder aber, wenn dessen Menge so gross ist, dass der Chlorverbrauch in der Reaktion mit Benzol früher eintritt, als aller Sauerstoff verzehrt ist. Beides wird durch den Versuch bestätigt.

In der sauerstofffreien Lösung (vgl. Seite 44) war die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gross, indes liess sich mit dem Auge nur eine vollkommen stetige Abnahme der Farbe erkennen. Dies beweist, dass der anfänglich langsame Reaktionsverlauf in den Versuchen (Tabelle 3) nicht etwa einer neben der Sauerstoffhemmung einhergehenden Ursache zuzuschreiben ist, sondern ebenfalls durch die Anwesenheit des Sauerstoffs bedingt ist.

3. Gibt man dies zu, so spricht folgender Versuch mit grosser

[1]) Noch viel ausgesprochener tritt diese Zweistufigkeit in einigen Versuchen einer andern Serie auf, bei denen die anfängliche Chlorkonzentration bis 175 Millimolen Chlor pro Liter betrug (vgl. z. B. Fig. 3, folgende Seite).

Wahrscheinlichkeit für einen Verbrauch von Sauerstoff. Der Sauerstoffgehalt einer Chlor—Benzollösung war so abgepasst, dass (bei gegebener Belichtung) der plötzliche Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit etwa nach zwölf Minuten eintreten musste. Diese Lösung wurde in zwei vollkommen gefüllten Gefässen von ca. 20 ccm in identischer Weise belichtet. Nach zehn Minuten wurden aus dem einen Gefäss 10 ccm zur Titration herausgenommen, wodurch ein ebenso grosser Luftraum über dem Rest der Lösung entstand. Nach weitern fünf Minuten wurde der Versuch abgebrochen und der Inhalt der beiden Gefässe titriert. Aus Tabelle 5 und Fig. 3 ist ersichtlich, dass die Reaktion im unberührten Gefäss praktisch abgelaufen war, während sie sich im zweiten, infolge der erneuten Sauerstoffzufuhr, noch immer in der ersten Stufe befand.

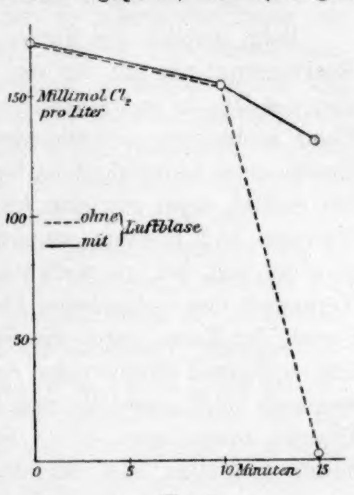


Fig. 3.

Tabelle 5.

Zeit in Min.	Cl_2 in Millimolen pro Liter	
0	172	172
10		153 (Luftblase)
15	3·1	131

4. Es wurde bei zahlreichen Gelegenheiten beobachtet, dass der Grad der Sauerstoffhemmung, resp. der Eintritt der Reaktionsbeschleunigung nicht allein von der Konzentration, resp. dem Partialdruck des Sauerstoffs abhängt, sondern auch von der Sauerstoffmenge: Je grösser ceteris paribus der Luftraum über der Flüssigkeit war, um so stärker war die Hemmung.

Alle die angeführten Tatsachen zusammen, können kaum anders als durch einen Sauerstoffverbrauch erklärt werden. Nimmt man ferner an, dass das Wesen der Sauerstoffwirkung bei allen Photochlorierungen identisch ist, so muss man auch annehmen, dass bei allen Photochlorierungen gleichzeitig anwesender Sauerstoff verbraucht wird[1]).

[1]) Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass nach unsern Erfahrungen der Verbrauch von Sauerstoff durch ein Benzolchlorgemenge nur im Licht, nicht im Dunkeln stattzufinden scheint.

Die sogenannte photochemische Induktion und Deduktion bei Photochlorierungen sind wahrscheinlich durch Sauerstoff bedingt.

Beim Anblick der Kurve *ABC*, Fig. 2, fiel uns die Analogie des Reaktionsverlaufs mit der von Bunsen und Roscoe[1]) bei Chlorknallgas, von Dyson und Harden[2]), resp. Wildermann[3]) bei Kohlenoxyd—Chlor beobachteten sogenannten photochemischen Induktion auf. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist zuerst klein, nimmt zu (Induktionsperiode), um endlich einen gewissen maximalen Wert zu erreichen, welcher bei Bunsen und Roscoe weiterhin konstant bleibt, bei Wildermann ganz langsam, bei uns rasch wieder abnimmt, entsprechend dem raschen Verbrauch des vorhandenen Chlors. Da nun in unsern Versuchen die Gestalt der Kurve durch die Sauerstoffhemmung und deren Aufhebung infolge Sauerstoffverbrauchs bedingt ist, so lag die Hypothese nahe, dass auch bei Wasserstoff-, resp. Kohlenoxyd—Chlorgemengen die gleiche Ursache anzunehmen ist[4]). Nach dieser Annahme ist die photochemische Induktion oder das allmähliche Aktivwerden des Gasgemenges, d. h. die zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit durch einen allmählichen photochemischen Sauerstoffverbrauch bedingt, während die „Deduktion", d. h. das allmähliche Inaktivwerden eines durch Belichten „induzierten" Gasgemenges beim Stehen im Dunkeln nach unserer Auffassung durch eine allmähliche Nachdiffusion des Sauerstoffs aus der Atmosphäre oder von den Glaswänden in das Reaktionsgefäss, eventuell auch durch eine Nachbildung aus $Cl_2 + H_2O$ zu erklären wäre. Für diese Auffassung sprechen folgende Wahrscheinlichkeitsgründe:

1. Das von Bunsen und Roscoe und den spätern Forschern benutzte Wasserstoff—Chlorgemenge war stets sauerstoffhaltig[5]). Auch Wildermann gibt an, dass es ihm unmöglich war, bei seiner Versuchsanordnung Spuren von Sauerstoff vollständig zu vermeiden. Wegen des photochemischen Sauerstoffverbrauchs müsste nun diese Sauerstoff-

---

[1]) Pogg. Ann. **100**, 481 (1857).

[2]) Trans. Chem. Soc. **83**, 201 (1903).

[3]) Diese Zeitschr. **42**, 257 (1903).

[4]) Bei Wasserstoffchlorknallgas muss ein Teil der Induktionserscheinung auch durch Kondensation des entstandenen (feuchten) Chlorwasserstoffs, resp. durch dessen Auflösung in der Aktinometerflüssigkeit bedingt sein. Dieser Anteil scheint indes nicht gross zu sein. Vgl. hierüber Bunsen u. Roscoe, Pogg. Ann. **100**, 78 (1857); Mellor, Trans. Chem. Soc. **81**, 1292 (1902). Die angekündigte Abhandlung VII von Mellor über diese Frage haben wir weder im Original, noch in einem Referat ermitteln können.

[5]) J. Mellor, Trans. Chem. Soc. **81**, 1288 (1902); **79**, 225 (1901).

verunreinigung in jedem Fall eine der Induktion vollkommen ähnliche Erscheinung hervorrufen; nach unserer Hypothese ist sie damit identisch.

2. Wenn unsere Hypothese richtig ist, so müsste die Dauer der Induktionsperiode von Versuch zu Versuch ziemlich schwankend sein, denn sie hängt von dem mehr oder weniger zufälligen Betrag der Sauerstoffverunreinigung ab. Ein Blick in die Tabellen von Bunsen und Roscoe, Wildermann zeigt, dass dies in der Tat zutrifft. Dyson und Harden betonen ausdrücklich, dass es ihnen nicht möglich gewesen ist, eine reproduzierbare Induktionsperiode zu erhalten.

3. Nach unserer Auffassung müsste die Induktionsperiode um so länger sein, je mehr Sauerstoff vorhanden ist, dagegen müsste die Reaktionsgeschwindigkeit des Gasgemenges „im Maximum der Induktion" (d. i. nach unserer Auffassung: nachdem der Sauerstoff praktisch verbraucht ist) unabhängig von dem ursprünglichen Sauerstoffgehalt sein. Nun haben zwar Bunsen und Roscoe aus ihren Versuchen mit O_2-haltigem Chlorknallgas, sowie Dyson und Harden aus entsprechenden Versuchen mit Kohlenoxyd—Chlorgemengen den entgegengesetzten Schluss gezogen, dass durch Sauerstoffverunreinigung die Induktionsperiode abgekürzt wird. Man muss indes beachten, dass in allen diesen Fällen die Sauerstoffverunreinigung so gross, die Versuchsdauer so klein war, dass überhaupt nur die Reaktionsgeschwindigkeit der durch Sauerstoff gehemmten Reaktion beobachtet wurde. Da die Sauerstoffmenge während der kurzen Versuchsdauer praktisch konstant blieb, so müsste unserer Anschauung gemäss die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls während der ganzen Versuchsdauer, und zwar vom ersten Moment an, klein, aber konstant sein. Dies trifft nun in der Tat zu, wie man sich durch Betrachtung der Zahlen von Bunsen und Roscoe, sowie Dyson und Harden[1]) überzeugen kann. Bei sehr kleinen Sauerstoffverunreinigungen ist dagegen in der Tat auch bei Bunsen und Roscoe die Induktionsperiode um so kürzer, je reiner das Gasgemenge ist, während die maximale Geschwindigkeit unverändert bleibt. Hierfür scheint die Versuchsreihe XI der zitierten Abhandlung von Bunsen und Roscoe ein Beleg zu sein.

---

[1]) R. Bunsen u. H. Roscoe [Pogg. Ann. **100**, 481 (1857) Versuchsreihe VII], sowie G. Dyson u. A. Harden (loc. cit.) nehmen auch bei mit Sauerstoff verunreinigten Gasgemengen eine Induktionsperiode an. Eine Betrachtung der entsprechenden Tabellen ergibt aber, dass der Zeitpunkt des Ablaufs der Induktion vollkommen willkürlich ist. Uns scheint vielmehr, dass die Zahlen für eine vom ersten Moment konstante, aber kleine Geschwindigkeit sprechen. Zum Beleg sei die oben erwähnte Versuchsreihe VII von Bunsen u. Roscoe angeführt.

4. Das allmähliche Verschwinden der Aktivität des induzierten Gasgemenges im Dunkeln oder die „Deduktion" (Wildermann) erklärt sich nach unserer Auffassung durch eine allmähliche Nachlieferung des während der Induktionsperiode verbrauchten Sauerstoffs. Diese Nachlieferung kann auf verschiedenen Wegen erfolgen: durch eine Reaktion zwischen Chlor und Wasser, resp. Wasserdampf; durch Nachdiffusion aus Partien des Gasgemenges, die weniger Licht erhalten hatten; durch Entweichen der an den Gefässwänden adsorbierten Luft; infolge Nachdringens durch Schliffe und Hähne. Entsprechend diesem mehr oder weniger zufälligen Charakter der Sauerstoffnachlieferung muss auch die Deduktionsgeschwindigkeit von Versuch zu Versuch noch wechselnder sein, als es die Induktionsperiode ist. Eine Durchmusterung der Zahlen von Bunsen und Roscoe, Wildermann usw. bestätigt diese Vermutung durchaus.

Die Deduktion muss nach unserer Auffassung vollständig ausbleiben, d. h. ein einmal „induziertes" Gasgemenge muss seine Aktivität dauernd behalten, wenn die Nachlieferung von Sauerstoff praktisch ausgeschlossen ist. Auch dies trifft zu: Chapmann und Burgess[1]) fanden, dass in einem Chlorknallgasaktinometer aus Quarz die Deduktion ausbleibt, d. h

Beobachtungszeit in Minuten	Indexbewegung in Skalenteilen pro Minute				
	Normales Gas für sich	Dasselbe mit $^{5}/_{1000}$ Sauerstoff	Dasselbe nach längerm Durchleiten	Dasselbe mit $^{13}/_{1000}$ Sauerstoff	Normales Gas für sich
0					
1	5·2	1·0	4·0	1·0*	15·6
2	7·3	2·0	5·0	2·0	24·0
3	9·4	4·0	3·0	1·0	27·1
4	11·5	3·0	3·0	1·0	29·9
5	13·5	3·0	5·0	1·0	38·5
6	15·6	4·0	6·0	1·0	38·5
7	20·3	4·0	3·0	2·0	44·7
8	24·3	4·0	3·0	1·0	?
9	30·4	5·0*	3·0	1·0	47·0*
10	36·9	5·0	4·0*	1·0	45·0
11	40·0	4·0	5·0	1·0	47·4
12	48·0	4·0	6·0	1·0	—
13	53·0*	5·0	5·0	1·0	—
14	53·0	5·0	4·0	2·0	—
15	—	5·0	5·0	2·0	—
16	—	5·0	—	—	—

Die mit einem Stern versehenen Werte sollen nach Bunsen und Roscoe das Ende der Induktionsperiode angeben

[1]) Proc. Royal Soc. 74, 400 (1904).

ein einmal aktiviertes Gasgemenge bleibt im Dunkeln dauernd aktiv. Da Quarz so gut wie keine Gase adsorbiert, so ist dieser Befund eine gute Stütze unserer Annahme.

Es sei noch erwähnt, dass auch bei der von uns studierten Reaktion zwischen Chlor und Benzol eine „Deduktion" beobachtet werden kann; entsprechend der viel geringern Sauerstoffempfindlichkeit dieser Reaktion müssen aber ziemlich bedeutende Sauerstoffmengen in das „induzierte" Reaktionsgemenge hineinwandern, ehe der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt wird. Wird dementsprechend ein Benzolchlorgemenge durch Belichten nahe an den Punkt B (Fig. 2, Seite 46) gebracht und dann verdunkelt, so ist nach halbstündigem Verweilen im Dunkeln keine Abnahme der Aktivität zu beobachten: beim nochmaligen Belichten tritt alsbald der plötzliche Anstieg $B - C$ der Reaktionsgeschwindigkeit ein. Bei längerm Verweilen im Dunkeln nimmt aber die Aktivität ab, das Gemenge kehrt in den Zustand A zurück. Die Geschwindigkeit dieses Aktivitätsverlustes ist aber einzig und allein von der Güte der Schliffe und Hähne abhängig.

Die Aktivierung des Chlors für sich ist wahrscheinlich ebenfalls durch Sauerstoffverbrauch verursacht.

Wird (feuchtes) Chlor für sich belichtet und dann mit Wasserstoff vermischt, so hat das resultierende Chlorknallgas dieselben Eigenschaften, wie wenn es durch Licht aktiviert, resp. photochemisch induziert wäre[1]). Nach unserer Auffassung ist diese „Aktivierung" des Chlors ebenfalls durch einen Verbrauch der Sauerstoffspuren in einer photochemischen Reaktion mit Chlor (und Wasser) verursacht. In Anbetracht der Tatsache, dass Sauerstoff unabhängig vom Chlorakzeptor bei allen Photochlorierungen eine Rolle spielt, war es anzunehmen, dass sowohl die Hemmung, wie der allmähliche Sauerstoffverbrauch durch Reaktionen bedingt sind, in denen ausschliesslich das (feuchte) Chlor als anderer Reaktionsbestandteil neben Sauerstoff auftritt. Eine Aktivierung von Chlor für sich ergibt sich daher als notwendige Folge unserer Auffassung und wird von uns als wesensgleich mit der „photochemischen Induktion" angesehen. Die vorherige photochemische Aktivierung des Chlors sollte demnach nur die Induktionsperiode abkürzen, nicht dagegen den Betrag der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit ändern.

---

[1]) Vgl. insbesondere J. Mellor, Trans. Chem. Soc. 81, 1280 (1902); ferner V. v. Cordier, Wien. Monatsh. 21, 184 (1904).

Folgende Tabelle von Mellor[1]) bestätigt diese Folgerungen.

Zeit	Indexbewegung in cm pro Minute		
	Gewöhnliches Chlor	Chlor vorbehandelt mit stiller Entl.	Chlor vorbehandelt mit Acetylenlicht
1	0·1	1·8	2·5
2	0·1	4·4*	4·2*
3	0·4		
4	1·5		
5	3·0		
6	4·0*		

Der Stern bedeutet wieder das Ende der Induktionsperiode und den Beginn der konstanten Reaktionsgeschwindigkeit. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, ist diese maximale Geschwindigkeit in der Tat in allen drei Fällen merklich gleich. (Bei den stillen elektrischen Entladungen handelt es sich nach Lenard und Warburg ebenfalls um eine photochemische Wirkung der ultravioletten Strahlen.)

Dass in gewöhnlichem, d. h. spurenhaft sauerstoffhaltigem (feuchtem) Chlor beim Belichten irgend ein einsinniger Vorgang verläuft, geht übrigens auch aus den Versuchen von v. Cordier[2]) hervor. Cordier fand nämlich, dass Chlor durch Belichten allmählich transparenter für gewisse Strahlen wird, während gleichzeitig seine Reaktionsfähigkeit gegenüber Silber steigt[3]).

Über den Mechanismus der Sauerstoffhemmung[4]) lässt sich zurzeit fast nichts aussagen.

Aus Analogiegründen könnte man annehmen, dass Sauerstoff einen intermediär sich bildenden „Chlorüberträger" bindet. Welcher Art dieser Sauerstoffüberträger ist, kann nur vermutet werden. Wir vermuten, dass das analoge Verhalten von Chlor in zwei ziemlich verschiedenen Reaktionen, nämlich mit Benzol und Wasser, vielleicht den Schlüssel zu dem obigen Problem liefern wird.

---

[1]) Proc. Chem. Soc. **20,** 140 (1904), zitiert nach Chem. Centralbl. 1904. II. 290.

[2]) Wien. Monatsh. **21,** 184, 655 (1900).

[3]) In welcher Beziehung die Versuchsergebnisse von F. Russ, Ber. d. d. chem. Ges. **38,** 1310 (1905) und G. Foster, daselbst **38,** 1781 (1905) zu unserer Annahme stehen, können erst ad hoc angestellte Versuche zeigen.

[4]) Über analoge Mitwirkung des Sauerstoffs bei photochemischen Reaktionen vgl. H. Scholl, Wied. Ann. **68,** 149 (1899); O. Knoblauch, Diese Zeitschr. **29,** 527 (1899); Abney, zitiert nach Eder, Handbuch der Photographie II, S. 76.

Chlor wird von Benzol in Gegenwart von Säure nur im Licht addiert[1]), dagegen findet diese Addition nach Matthews[2]) auch ohne Licht glatt statt, wenn man Chlor in Benzol bei Gegenwart von verdünnter Alkalilauge einleitet. Um eine einfache Neutralisation der nebenher entstehenden Salzsäure kann es sich nicht handeln, denn überschüssige Salzsäure, resp. Chlorwasserstoff verzögern nach unsern Versuchen die Reaktion nicht. Man muss vielmehr annehmen, dass in den schwach alkalischen Lösungen die Bedingungen günstig sind für die Bildung eines Chlorderivats, welches bei der Chlorierung des Benzols eine wesentliche Rolle spielt, und welches in neutralen, resp. schwach sauren Lösungen nur im Licht entsteht.

Es ist nun eigentümlich, dass die Reaktion zwischen Chlor und Wasser in dieser Hinsicht eine weitgehende Analogie mit der oben beschriebenen hat. In neutraler, resp. schwach saurer Lösung reagiert Chlor (unter Bildung von O_2, resp. $HClO_3$) nur im Licht. In schwach alkalischer Lösung wird Sauerstoff-, resp. Chloratbildung[3]) auch im Dunkeln beobachtet. Es scheint also auch in diesem Fall der gleiche Zwischenstoff eine Rolle zu spielen. Um unterchlorige Säure (resp. deren Derivate) kann es sich hierbei nicht handeln, denn Mellor[4]) hat ohne Erfolg versucht, durch Beimischen von $HClO$, resp. Cl_2O zu Chlorwasserstoffknallgas die Induktionsperiode abzukürzen.

Wir halten es für möglich, dass das unbekannte Chloroxyd, ClO, der fragliche Zwischenkörper sein könnte. Es ist zu hoffen, dass im Gange befindliche Versuche über die Einwirkung von Chlorknallgas auf alkalische Lösungen im Dunkeln, über die Elektrolyse von Hypochloriten im Licht über die Einwirkung stiller Entladungen, resp. des Lichtes auf Gemenge von Chlor und Sauerstoff usw. einige Aufklärung schaffen werden.

Zusammenfassung.

Durch Anwesenheit von Sauerstoff werden sämtliche bisher in dieser Hinsicht untersuchten photochemischen Reaktionen des Chlors ausgesprochenermassen verzögert. Bekannt war diese verzögernde Wirkung bei der Photochlorierung von Wasserstoff und Kohlenoxyd.

---

[1]) Vgl. Fussnote [2]) Seite 44.

[2]) Trans. Chem. Soc. **59**, 166 (1891). Durch besondere Versuche überzeugten wir uns, dass auch bei vollständiger Abwesenheit von Licht die Reaktion glatt stattfindet.

[3]) F. Foerster u. F. Jorre, Journ. f. prakt. Chem. **59**, 53 (1899); F. Foerster ibid. **63**, 141 (1901).

[4]) Trans. Chem. Soc **81**, 1292 (1902).

Neu gefunden wurde sie bei der Photochlorierung von Benzol, Toluol, Xylol und Essigsäure. Die hemmende Wirkung von Sauerstoff scheint mithin eine typische Begleiterscheinung aller Photochlorierungen zu sein.

Bei der Einwirkung von Chlor im Licht auf Chlorakzeptoren (resp. Wasserdampf) wird gleichzeitig anwesender Sauerstoff wahrscheinlich in irgend welcher Weise verbraucht, resp. gebunden.

Die sogenannte „Induktion" bei Photochlorierungen ist wahrscheinlich durch einen derartigen photochemischen Sauerstoffverbrauch bedingt: in dem Masse, wie die Sauerstoffkonzentration sinkt, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Chlor und dem Chlorakzeptor.

Auch die „Deduktion" eines „induzierten" Gasgemenges ist wahrscheinlich durch allmählichen Neuhinzutritt von Sauerstoff (Einwirkung von Cl_2 auf H_2O, Nachdiffusion aus tieferliegenden Gasschichten, Eindringen durch Schliffe und Hähne usw.) zu erklären.

Die Erscheinungen der Aktivierung von feuchtem Chlor bei getrennter Belichtung lassen sich ebenfalls zwanglos durch Anwesenheit von Spuren von Sauerstoff und allmähliche Bindung dieses Sauerstoffs im Licht erklären.

Selbst ein nahezu sauerstofffreies Gemenge von Benzol und Chlor reagiert im Dunkeln nicht. Die in den Lehrbüchern vorhandene Angabe, wonach Benzolhexachlorid beim Einleiten von Chlor in Benzol im Sonnenlicht oder in siedendes Benzol entsteht, ist nicht ganz richtig. Auch im letztern Falle ist die Anwesenheit von Licht erforderlich, doch ist durch das Wegkochen der gelösten Luft die photochemische Empfindlichkeit der Reaktion so erhöht, dass die übliche Laboratoriumsbeleuchtung genügt. Bei Anwesenheit von Alkali tritt Benzolhexachloridbildung auch bei Abwesenheit von Licht ein.

Die Löslichkeit von Chlor in Benzol wurde gleich 0·185 bei 25° gefunden.

Leipzig, Physik.-chem. Institut.
März 1906.

Bemerkungen über Pseudosäuren und amphotere Elektrolyte.

Von

A. Hantzsch.

In einem der letzten Hefte dieser Zeitschrift[1]) ist eine Arbeit von H. Lundén über amphotere Elektrolyte erschienen, die sich auch mit meinen Untersuchungen über Pseudosäuren und intramolekulare Umlagerungen befasst. In dieser Arbeit wird der Nachweis geliefert, dass ein schwacher Elektrolyt von neutraler Reaktion, wenn er „amphoter" ist, Salze von geringerer Hydrolyse bilden kann, als nach den experimentell bestimmten Affinitätskonstanten zu erwarten wäre. Hierbei werden auch die Methoden zur Bestimmung der Affinitätskonstanten sehr schwacher Säuren und der Hydrolyse sehr wenig gespaltener Alkalisalze mit ihren Fehlerquellen diskutiert und danach die meisten Bestimungen früherer Autoren korrigiert. Hierzu sei nur bemerkt, dass die Einwände des Herrn Lundén gegen die Genauigkeit einer qualitativen Schätzung der Hydrolyse und die Darstellung von Neutralsalzlösungen durch Titration (Seite 558) natürlich im Prinzipe berechtigt sind. Allein abgesehen davon, dass diese Methoden von mir nur im Notfalle, d. i. nur dann angewandt wurden, wenn die betreffenden Salze in festem Zustande wegen grosser Zersetzlichkeit nicht rein zu isolieren waren, ist der ebenda beanstandete Satz: „wenn ein Natriumsalz neutral reagiert, muss die Hydrolyse geringer als die des Natriumacetats sein", nur aus solchen Beobachtungen abgeleitet werden, aus denen sich für die Affinitätskonstanten der freien Wasserstoffverbindungen sehr viel kleinere Werte als für Essigsäure ergaben; dieser Satz ist also nur auf solche Säuren angewandt worden, deren Natriumsalze (bei Ausschluss intramolekularer Umlagerung) viel stärker als Natriumacetat hydrolysiert sein sollten. Und wenn Herr Lundén fast bei sämtlichen, und sogar bei Walkers sehr exakten Arbeiten teils die experimentellen, teils die rechnerischen Grundlagen in Frage stellt (z. B. Seite 534 und 559), so muss wenigstens darauf aufmerksam gemacht werden, dass Herr Lundén

[1]) Diese Zeitschr. **54**, 532—568 (1906).

selbst bei seinen Messungen und Berechnungen nicht berücksichtigt hat, dass die amphoteren Oxime als Chlorhodrate durch die hydrolytisch abgespaltene Salzsäure partiell in Hydroxylamin und Keton gespalten werden könnten — was zwar vielleicht, keinesfalls aber von vornherein unbedingt vernachlässigt werden dürfte.

Herr Lundén zeigt sodann, dass die von mir beobachtete „abnorme Hydrolyse", also die mangelhafte Übereinstimmung zwischen den aus dem Leitvermögen der Säure und den aus dem Grade der Hydrolyse der zugehörigen Alkalisalze berechneten Dissociationskonstanten, unter Umständen darauf beruhen kann, dass die betreffenden Verbindungen amphotere Elektrolyte sind. Diese Annahme ist vielleicht berufen, die erwähnten Abnormitäten für eine Reihe von Körpern, z. B. für gewisse Oximidoketone, die zugleich auch Pseudosäuren sind, aufzuklären. Wenn aber Herr Lundén (Seite 535) bestimmt und verallgemeinernd erklärt: „Pseudosäuren (und Pseudobasen) sind nicht einfache Säuren (und Basen) . . . sie müssen amphotere Elektrolyte sein . . ." und „mit Ausnahme der aliphatischen Nitrokörper ist es in keinem Falle notwendig, Konstitutionsveränderung bei der Salzbildung anzunehmen", so sind derartige Behauptungen nicht nur nicht bewiesen — da Herr Lundén die hierfür in erster Linie in Betracht kommenden Oximidoketone auf ihre amphotere Natur noch garnicht geprüft hat —, sondern sogar für die Mehrzahl der fraglichen Stoffe ganz unwahrscheinlich und für viele bereits auf Grund der von mir ermittelten Tatsachen sicher unmöglich. Herr Lundén unterzieht nämlich zur anscheinenden Begründung obiger Behauptungen im Anschluss an seinen Nachweis, dass die zuerst an Pseudosäuren, bzw. deren Salzen entdeckte abnorme Hydrolyse auch bei amphoteren Elektrolyten auftreten könne, fast sämtliche von mir für Pseudosäuren und Pseudobasen als charakteristisch nachgewiesenen intramolekularen Umlagerungen und die betreffenden Methoden einer Kritik, die den Anschein erwecken muss, als ob dieselben (mit Ausnahme des Gebiets der aliphatischen Nitrokörper) hinfällig oder wenigstens nicht genügend begründet seien. Tatsächlich sind aber, wie ich zu zeigen genötigt bin, die Behauptungen des Herrn Lundén, wonach die Chemie der Pseudosäuren anscheinend durch die Chemie der amphoteren Elektrolyte ersetzt werden würde, in allen wesentlichen Punkten nicht nur unbegründet, sondern positiv unrichtig, da er gerade meine wichtigsten Beobachtungen entweder nicht beachtet oder übersehen und meine Schlussfolgerungen so missverstanden hat, dass er zum Teil sogar solche Ansichten mir unterstellt und abfällig kritisiert, gegen die ich selbst bereits ausdrücklich Stellung genommen habe.

Herr Lundén spricht zunächst von einer „Umlagerungshypothese“ (Seite 535), mit Hilfe deren ich die abnormen Neutralisationsphänomene so „erkläre“, dass die Salze, deren Leitvermögen beobachtet wird, nicht die gleiche Konstitution besitzen, wie die reelle Säure oder die freie stabile Wasserstoffverbindung. Hierbei handelt es sich aber nicht um Hypothesen und Erklärungen, sondern um Tatsachen und Beobachtungen. Denn ich brauche nur an die für Pseudosäuren grundlegenden Erscheinungen beim Phenylnitromethan (und an die für Pseudobasen grundlegenden Erscheinungen bei Phenylacridinbasen) zu erinnern, welch erstere sich folgendermassen darstellen lassen:

Pseudosäure, stabil		Echte Säure, labil		Salz der echten Säure
	Alkali		Alkali	
$R.CH_2NO_2$	$\overset{\longrightarrow}{\longleftarrow}$	$R.CH{:}NOOH$	$\overset{\longrightarrow}{\longleftarrow}$	$R.CH{:}NOONa$
neutral	Säure	sauer	Säure	neutral

Denn danach ist die echte Säure zwar unbeständig, aber doch reell und wandelt sich nachweislich spontan in die Pseudosäure um. Deshalb habe ich auch als Versuchsobjekte und zur Basis aller spätern Entwicklungen nicht „hauptsächlich Oximidoketone“, sondern gerade die Nitrokörper gewählt, bei denen sich bisweilen alle drei Typen isolieren und ineinander verwandeln lassen. So beruhen auch alle diese Vorgänge sicher auf intramolekularer Umlagerung, und der Ausspruch Lundéns, „die von Hantzsch beobachteten langsamen (und abnormen) Neutralisationsphänomene zeigen auch Ähnlichkeit mit der Saponifikation“ ist ebenso unzutreffend, als wenn man sie mit der Polymerisation (z. B. von Cyanursäure zu Cyamelid) oder mit der Zuckerinversion vergleichen wollte — bloss deshalb, weil alle diese chemisch ganz verschiedenen Vorgänge mit messbarer Geschwindigkeit verlaufen.

Herr Lundén beanstandet aber auch die übrigen von mir zur Diagnose von Pseudosäuren aufgestellten Sätze; zunächst unter 3. den folgenden: „Wenn eine farblose Wasserstoffverbindung farbige Ionen und farbige feste Salze erzeugt, so ist die Verbindung eine Pseudosäure.“ Den sehr allgemein und unbestimmt gehaltenen Einwänden Lundéns gegenüber ist festzustellen: Es handelt sich hier garnicht darum (wie Lundén meint), das Auftreten oder die Veränderung von Körperfarbe in allen Fällen durch konstitutive Veränderungen zu erklären; es handelt sich also auch nicht um die von ihm erwähnten Farbänderungen bei tiefen Temperaturen (obgleich auch diese wahrscheinlich konstitutiven Ursprungs sind, wie ich zu zeigen hoffe); es handelt sich ebenso wenig darum, dass, wie Herr Lundén einwirft, „die Konstitution mancher farbiger Salze, z. B. der Phtaleïnsalze, noch nicht ganz klar ist,“ sondern

darum, dass deren Konstitution eine **andere** ist, als die des farblosen Phenolphtaleïns; es ist auch niemals von mir behauptet worden, dass „die Konstitution das einzige ist, was die Farbe bestimmt“, sondern es handelt sich hier um ganz klare und einfache Fälle: Erstens darum, dass eine farblose, konstitutiv unveränderliche Wasserstoffverbindung niemals farbige Ionen und farblose Alkalisalze bildet. Gegenüber diesem hundertfältig bestätigten Erfahrungssatze ist, was Herr Lundén völlig übersehen hat, überall, wo aus farblosen Wasserstoffverbindungen farbige Ionen hervorgehen, eine intramolekulare Umlagerung möglich und in vielen Fällen auch bereits nachgewiesen. So ist, um nur ein Beispiel anzuführen, Dinitroäthan eine farblose Pseudosäure; die Salze aus Dinitroäthan sind farbig und derivieren von einem isomerisierten „Aci-Dinitroäthan“, der echten Säure, die im freien Zustande sich rasch in die Pseudosäure zurückverwandelt:

$$CH_3.C\langle{}^{NO_2Me}_{NO_2} \longrightarrow CH_3.C\langle{}^{O_2NH}_{NO_2} \longrightarrow CH_3.CH\langle{}^{NO_2}_{NO_2}$$

Aci-Dinitroäthansalze farbig — Aci-Dinitroäthan farbig — Echtes Dinitroäthan farblos

Dass „eine elektrische Ladung eine Farbe hervorrufen kann“, ist also ganz unbewiesen; es ist aber auch deshalb ganz unwahrscheinlich, weil ich neuerdings zeigen konnte[1]), dass farblose Wasserstoffverbindungen durch Umlagerung nicht nur farbige Salze und Ionen, sondern auch farbige Ester, also Derivate ohne elektrische Ladung liefern können. Dies gilt für die fast oder völlig farblosen Nitrophenole (1), die als echte Tautomere durch Alkylierung der Silbersalze (2) zwei Reihen strukturisomerer Ester erzeugen; nämlich ausser den längst bekannten, völlig farblosen, stabilen, echten Nitrophenolestern (4) noch die isomeren, roten, labilen Acinitrophenolester (3), die den intensiv farbigen Nitrophenolsalzen entsprechen, sich aber äusserst leicht zu den stabilen farblosen Estern isomerisieren. Diese Verhältnisse, die annähernd genau folgendermassen dargestellt werden können:

$$(1)\quad C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{OH} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{NOOMe}_{O} \quad (2)$$

$$\downarrow$$

$$(4)\quad C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{OCH_3} \longleftarrow C_6H_4\langle{}^{NOOCH_3}_{O} \quad (3)$$

Echte Benzolderivate, farblos. — Chinoide Benzolderivate, farbig.

[1]) Ber. d. d chem. Ges. **39**, 1084 (1906).

beweisen also rein chemisch, dass farblose (tautomere) Wasserstoffverbindungen (1), deren Typus in Form der stabilen farblosen Ester (4) stabilisiert ist, einzig durch intramolekulare Umlagerung einen neuen chinoiden Typus erzeugen, der nicht nur in dissociierbaren Salzen (2), sondern auch in den undissociierten Estern (3) besteht, der also von dem Vorhandensein einer elektrischen Ladung ganz unabhängig ist. Damit werden die Ansichten des Herrn Lundén direkt widerlegt; Auftreten, bzw. Verschwinden der Körperfarbe bei den Übergängen zwischen farbloser Wasserstoffverbindung und farbigen Alkalisalzen sind tatsächlich bedingt durch intramolekulare Umlagerung, aber nicht bedingt und nicht abhängig von elektrischen Ladungen oder vom Ionenzustand.

Dass abnorm hohe Temperaturkoeffizienten ausschliesslich Kennzeichen für Pseudosäuren sind, habe ich niemals behauptet, sondern nur gesagt[1]), dass „abnorm hohe Temperaturkoeffizienten bei tautomeren Stoffen auf Ionisationsisomerie hinweisen". Wie Herr Lundén meine Äusserung, „dass die Kakodylsäure, vielleicht mit Ausnahme ihres abnorm hohen Temperaturkoeffizienten, nicht die Eigenschaften einer Pseudosäure besitzt[2])", für „beweiskräftig" in obigem Sinne deuten darf, ist unverständlich. Das gleiche gilt von seinem Ausspruch: „Hantzsch ist der Meinung, dass die Hydrolyse des Chlorids der Kakodylsäure nicht normal ist"; denn, dass das Chlorid gegenüber dem Nitrat elektrisch abnorm ist und eine geringere Leitfähigkeit besitzt, ist keine Meinung, sondern eine Tatsache; das Kakodylchlorid ist eben, gleich dem Arsenchlorid und dem Merkurichlorid, kein normal dissociierendes Salz. Diese Verhältnisse beweisen aber natürlich, was Herr Lundén wieder missverstanden hat, gar nichts für die Auffassung der Kakodylsäure als Pseudosäure. Und wenn mir Herr Lundén die Behauptung unterstellt, ich wolle „auf Grund dieser Umstände die Kakodylsäure für eine Pseudosäure erklären", so brauche ich nur auf meinen oben zitierten Satz hinzuweisen, „dass die Kakodylsäure nicht die Eigenschaften einer Pseudosäure besitzt". So habe ich auch nachgewiesen, dass die Kakodylsäure als einbasische Säure vollkommen normal ist; ich habe sie sogar (loc. cit. Seite 1081) als amphoteren Elektrolyten genauer charakterisiert und (auf Seite 1082) nur die Möglichkeit angedeutet, wie man sich die Vereinigung der Eigenschaften eines amphoteren Elektrolyten mit denen einer Pseudosäure im Molekül der Kakodylsäure vorstellen könnte. Eine

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 585. Näheres über abnorme Temperaturkoeffizienten wird sich in einem der nächsten Hefte der Ber. d. d. chem. Ges. finden.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1077 (1904).

solche Reihe von Missverständnissen veranlassen Herrn Lundén, den betreffenden Abschnitt mit den Worten zu beschliessen: „Diese Sätze, als Kriterien von Pseudosäuren betrachtet, sind also ohne Wert.“

Ohne Wert ist auch nach Herrn Lundén die von mir aufgefundene merkwürdige Tatsache, dass viele Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie in alkoholischen und wässerig-alkoholischen Lösungen bei Änderung des Alkoholgehaltes eine ganz andere Änderung der Leitfähigkeit zeigen, wie entsprechende, in wässeriger Lösung etwa gleich starke echte Säuren. Herr Lundén bestreitet dies — aber nicht etwa, wie man verlangen dürfte, durch den Nachweis, dass auch echte Säuren sich hierin den s eudosäuren ähnlich verhalten, sondern durch die blosse Behauptung, dass dies der Fall sein könne. Diese Möglichkeit ist allerdings nicht absolut auszuschliessen, da es sich auch hier, vorläufig wenigstens, um ein rein empirisches Merkmal handelt; sie ist aber tatsächlich sehr wenig wahrscheinlich, da nach zahlreichen, demnächst zu veröffentlichenden Versuchen sich bisher nur Pseudosäuren auch in andern Lösungsmitteln, vor allem in Pyridin, entsprechende Eigentümlichkeiten aufweisen. Herrn Lundéns Behauptung ist also ziemlich sicher unrichtig, in jedem Falle aber unbegründet.

Sicher unrichtig sind seine Versuche, meine „Ammoniakreaktion“ als nicht anwendbar zur Diagnose von Pseudosäuren zu diskreditieren; denselben liegt eine kaum begreifliche Unkenntnis meiner von ihm kritisierten Arbeiten zugrunde. Denn Herr Lundén unterstellt mir und kritisiert Ansichten und Behauptungen, vor denen ich selbst gewarnt habe. Ich habe die Ammoniakreaktion zur Diagnose von Pseudosäuren exakt charakterisiert wie folgt[1]): „Wenn eine Wasserstoffverbindung (indirekt) in ein Ammoniumsalz übergeführt werden kann, aber trotzdem in indifferenten Lösungsmitteln (in denen das einmal erzeugte Ammoniumsalz unlöslich ist) nicht oder nur langsam durch Ammoniakgas als Ammoniumsalz gefällt wird, so ist diese Verbindung eine Pseudosäure.“ Alsdann ist sicher, dass das Ammoniak nicht wie an eine unveränderte echte Säure addiert wird ($XOH + H_3N \rightarrow XOH_4N$), sondern dass vorher alle gleichzeitig eine Umlagerung (der Pseudosäure $X{<}^{O}_{H}$ in die echte Säure $X.OH$) erfolgt. Dabei ist auch die Grenze der Anwendbarkeit der Ammoniakreaktion (z. B. loc. cit. Seite 229, 232 und 233) ganz scharf gezogen und ausdrücklich hervorgehoben worden, dass die Nichtfällbarkeit schwacher Säuren, z. B. vieler Enole und Phenole durch Ammoniak dann nichts beweisen könne, wenn

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 226 (1902).

diese schwachen Säuren überhaupt keine unter den Reaktionsbedingungen stabile (bzw. in dem Lösungsmittel unlöslichen) Ammoniumsalze bilden. Vergleicht man damit Herrn Lundéns Ausspruch (Seite 536—537) „die Nichtfällbarkeit mit Ammoniak beweist nur, dass die Verbindungen schwache Säuren sind, und dass es (!) nicht für Pseudosäuren charakteristisch ist", so sieht man daraus, dass er das, was er kritisiert, garnicht verstanden hat. Zudem ist diese Behauptung nicht einmal richtig; denn wenn Herr Lundén meine Arbeiten nur einigermassen aufmerksam gelesen hätte, so hätte er gefunden, dass es sogar Verbindungen gibt, die in wässeriger Lösung sehr starke organische Säuren sind (wie Nitrourethan, rund fünfmal, und Benzoylcyanamid, rund zwanzigmal so stark wie Benzoesäure), die aber trotzdem in indifferenter Lösung nur sehr langsam als Ammoniumsalze gefällt werden — eben weil sie Pseudosäuren sind. So ist auch die mir im Anschluss daran (Seite 537) erteilte Belehrung über die Ionenkonzentration in nicht dissociierenden Lösungsmitteln und deren Konsequenzen völlig gegenstandslos. Ebenso zeigt der vorher (Seite 536) gemachte Ausspruch des Herrn Lundén: „Die Nichtfällbarkeit des Diacetbernsteinäthers zeigt, dass die Ammoniakmethode zum Erkennen von Enolen nicht zuverlässig ist", nur wieder das eine, dass der Autor die Sachlage überhaupt nicht erkennt. Denn dass es viele sehr schwache Säuren, z. B. Phenole und auch Enole gibt, die keine festen Ammoniumsalze unter den Versuchsbedingungen erzeugen, und auf die deshalb die Ammoniakreaktion nicht anwendbar ist, habe ich wiederholt ausdrücklich hervorgehoben. Es gibt aber auch Enole, die (im Gegensatz zu ihren isomeren Ketoformen) unter den Reaktionsbedingungen Ammoniumsalze bilden; alsdann ist also die Ammoniakmethode, im Gegensatz zu der unrichtigen Behauptung des Herrn Lundén, zum Erkennen von Enolen und zu ihrer Unterscheidung von den isomeren Ketonen sehr wohl geeignet.

Von untergeordneten Irrtümern des Herrn Lundén seien nur einige berichtigt. Angeblich sind „die meisten der als Pseudosäuren bezeichneten Stoffe Oxime". Tatsächlich sind echte, einfache Oxime überhaupt nicht Pseudosäuren, sondern nur Oximidoketone; ausser diesen aber auch die aliphatischen Nitrokörper, die Nitrolsäuren, die primären Nitramine, die primären Nitrosamine, zahlreiche substituierte Säureamide vom Typus *R.CO.NHX*, wie Benzoylcyanamid und Acetbromamid, verschiedene Pseudocyanverbindungen mit der Gruppe *CO.NH*, der sog. Phloroglucintricarbonsäureäther usw. Diese Zusammenstellung illustriert zugleich Herrn Lundéns Ausspruch: „Das bis jetzt vorliegende Versuchsmaterial über die besprochenen Körper ist noch ziemlich gering", zur Genüge. Cha-

rakteristisch ist auch, dass die auf meine Veranlassung von Herrn Wiegner nach der Methylacetatmethode bestimmte Hydrolyse vom Natriumkakodylat ohne jede Begründung für „wahrscheinlich unrichtig" erklärt wird (Seite 563), obgleich die wiederholt mit aller Sorgfalt angestellten Versuche zu einem Werte der Hydrolyse geführt haben, der mit dem aus der Affinitätskonstante der Kakodylsäure berechneten Werte sehr befriedigend übereinstimmt.

Ich bin am Schluss und kann mein Urteil über die auf Veranlassung von H. Euler ausgeführte Arbeit des Herrn Lundén in ihren Beziehungen zu meinen Arbeiten über Pseudosäuren zusammenfassen wie folgt:

Herr Lundén hat nachgewiesen, dass „abnorme" Beziehungen zwischen der Affinitätskonstanten und der Hydrolyse der Alkalisalze bei einigen amphoteren Elektrolyten bestehen. Es ist möglich, aber von Herrn Lundén noch nicht bewiesen, dass dieselbe Erscheinung auch bei sehr schwach sauren Oximidoketonen und ähnlichen Pseudosäuren darauf zurückzuführen ist, dass diese Verbindungen amphoter sind. Ganz unabhängig hiervon bleiben aber die erwähnten Abnormitäten (namentlich die von mir festgestellten abnormen und langsamen Neutralisationsphänomene) nach wie vor auch für unzweifelhafte Pseudosäuren, z. B. für Nitrokörper und Nitrolsäuren charakteristisch. Herrn Lundéns Ausspruch, dass alle übrigen Pseudosäuren (mit Ausnahme der eben erwähnten) amphotere Elektrolyte sein müssten, und dass angeblich ausserdem „kein Fall vorhanden ist, wo es notwendig ist, Konstitutionsveränderung bei der Salzbildung anzunehmen" (Seite 535), beruht samt seiner Kritik meiner zahlreichen Methoden zur Erkennung von Pseudosäuren teils auf Unkenntnis, teils auf Missverständnis meiner Arbeiten. Diese Methoden behalten also ebenso wie Annahme intramolekularer Umlagerung bei der Salzbildung nach wie vor in vollem Umfange Gültigkeit; und selbst wenn Verbindungen wie Oximidoketone u. a. sich auch als amphotere Elektrolyte erweisen sollten, so bleiben sie doch in jedem Fall zugleich Pseudosäuren.

Nach diesem Ergebnis kann ein Wort des Bedauerns darüber nicht unterdrückt werden, dass der bisher den „Organikern" von den „Physikochemikern" häufig nicht mit Unrecht gemachte Vorwurf der mangelnden Berücksichtigung des fremden Arbeitsgebietes sich nunmehr auch leider umkehren lässt, und zwar in verstärktem Masse; denn eine Kritik fremder Untersuchungen sollte wenigstens erst nach genügender Kenntnis ihres wesentlichsten Inhaltes erfolgen.

Über amikroskopische Goldkeime. I.

Von

Richard Zsigmondy[1]).

In meiner Monographie: „Zur Erkenntnis der Kolloide"[2]), habe ich gezeigt, dass man das mannigfache Verhalten der Goldrubingläser am besten erklären kann unter der Annahme, dass in dem farblosen, zuweilen optisch leeren Rubinglase neben einer kristalloiden Lösung metallischen Goldes noch amikroskopische Teilchen oder „Amikronen"[3]) enthalten sind, welche beim Anlaufen[4]) des Glases die Rolle von Kristallisationszentren übernehmen.

Der Vorgang des Anlaufens, bei welchem das ursprünglich farblose Rubinglas rot wird, ist demnach so aufzufassen, dass das in kristalloider Lösung befindliche metallische Gold aus seiner Lösung an äusserst kleinen, schon vorhandenen Goldteilchen ausgeschieden wird, welche zu grössern (aber immer noch ultramikroskopischen Goldteilchen) heranwachsen. Die obere Grenze der Masse dieser herangewachsenen Goldteilchen lässt sich ultramikroskopisch bestimmen. Die daraus berechnete Lineardimension beträgt, je nach der Art des Glases, 4—30 $\mu\mu$, auch mehr, bei den untersuchten Gläsern meist 7—15 $\mu\mu$, in verdorbenen Rubingläsern über 60—800 $\mu\mu$[5]). Die hier kurz wiedergegebene

---

[1]) An die Redaktion eingesandt am 31. März 1906.

[2]) Jena, Gustav Fischer 1905. Daselbst findet man auch die wichtigsten bisherigen Forschungsergebnisse der Ultramikroskopie, wie Angaben über Teilchengrösse, Bewegung und Farbe der Teilchen in kolloidalen Lösungen; ferner Angaben darüber, wie die Ergebnisse der ultramikroskopischen Untersuchung sich zu verschiedenen, bisher ausgesprochenen Anschauungen über Kolloide stellen.

[3]) Das sind ultramikroskopische Teilchen (oder „Ultramikronen"), welche auch im Ultraapparat nicht mehr sichtbar gemacht werden können. Der Ausdruck „amikroskopische Teilchen" wurde von H. Siedentopf vorgeschlagen (vergl. S. 87 der zitierten Monographie). Unter submikroskopischen Teilchen sollen nach Siedentopfs Vorschlag solche ultramikroskopische Teilchen verstanden werden, welche im Ultraapparat sichtbar gemacht werden können. Ich gebrauche dafür auch den kürzern Ausdruck „Submikronen".

[4]) Unter Anlaufen versteht man in der Technik das Rotwerden des Rubinglases bei langsamer Abkühlung oder beim Wiedererwärmen.

[5]) Siedentopf und Zsigmondy, Drud. Ann. **10**, 33—34 (1903). Die Lineardimensionen sind daselbst wie auch hier aus der Masse berechnet unter Voraussetzungen, die in Drud. Ann. **10**, 16—29 angegeben sind. Über die benutzten ultramikroskopischen Apparate vergleiche Druckschr. von C. Zeiss, Jena. Sig. M. 164.—.

Anschauung über die Entstehung der Goldrubingläser wurde im Anschlusse an Tammanns Untersuchungen über Glasbildung und Entglasung[1]) in Kap. XVI der erwähnten Monographie entwickelt; daselbst findet man auch die Experimente angeführt, welche zu ihrer Bestätigung dienen.

Die erwähnten Betrachtungen fanden weitere Bestätigung und beträchtliche Erweiterung durch Übertragung auf die kolloidalen Goldlösungen. Es lässt sich zeigen, dass die in kolloidalen Goldlösungen enthaltenen Goldteilchen tatsächlich nach Art der kleinsten Kriställchen als Keime wirken, welche Übersättigungen der kristalloiden Metallösung auslösen und ganz wie die Kristallkeime in übersättigten Kristalloidlösungen zu grössern Gebilden heranwachsen[2]).

Die Reduktion des Goldes mit Formaldehyd ist für diese Versuche besonders geeignet[3]). Wird zu einer passend verdünnten Lösung von Goldchlorid, die mit etwas Kaliumcarbonat versetzt worden ist, gleich nach dem Aufkochen eine ausreichende Menge Formaldehyd zugesetzt, so tritt, je nach der Beschaffenheit des angewandten, destillierten Wassers, entweder sofort Rotfärbung der Flüssigkeit ein oder erst nach längerer Zeit. Durch weitgehende Reinigung des Wassers kann man es erreichen, dass die Rotfärbung in wenigen Sekunden eintritt, verwendet man aber weniger sorgfältig gereinigtes Wasser, so tritt die Rotfärbung erst nach 1—5 Minuten ein. Das für Leitfähigkeitsmessungen verwendete Wasser verhält sich hierbei nicht immer wie „sorgfältig gereinigtes Wasser".

Wird nun zu einem Flüssigkeitsgemisch, in welchem die von selbst verlaufende Rotfärbung nur langsam (meist unter Trübung) erfolgt, eine geringe Menge von (schutzkolloidfreier) nahezu homogener kolloidaler Goldlösung (Au_{II}) hinzugefügt (so wenig, dass das ganze Flüssigkeitsgemisch dadurch kaum gefärbt wird), so tritt die intensive Rotfärbung sofort ein, spätestens nach wenigen Sekunden, und man erhält eine vollkommen klar erscheinende kolloidale Goldlösung, welche noch immer amikroskopische Teilchen enthält oder auch submikroskopische, die eben an der Grenze der Sichtbarkeit stehen und sich äusserst lebhaft bewegen.

Wird nun bei einer zweiten Operation statt der erwähnten, fast

---

[1]) Z. f. Elektroch. **10**, 532 (1904).

[2]) Vanino und Hartl haben gleichfalls die interessante Tatsache festgestellt, dass das „Impfen" eines Goldreduktionsgemisches mit fertiger kolloidaler Goldlösung den Vorgang der Solbildung beschleunigt, und ziehen zur Erklärung ebenfalls die Analogie mit der Auslösung übersättigter Gebilde durch Kristallkeime heran. (Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1699 (1906); Anm. bei der Korrektur.)

[3]) Zsigmondy, Z. f. Elektroch. **4**, 546 (1898); Lieb. Ann. **301**, 29—54 (1898).

homogenen Goldlösung Au_{II} die eben erhaltene hinzugefügt, so verläuft der Prozess wie oben geschildert, man erhält immer noch eine klare Flüssigkeit, deren Einzelteilchen aber im Ultraapparate schon deutlich sichtbar sind. Wird diese Flüssigkeit bei einer dritten Operation zugesetzt, so erhält man ein Hydrosol mit beträchtlich grössern Teilchen.

Man kann auf diese Weise durch mehrfache Wiederholung der erwähnten Operationen zu stufenweise immer gröbern Goldzerteilungen gelangen; die gröbsten sind dicht getrübt und lassen ihr Gold beim Stehen teilweise fallen.

Die fertig gebildete kolloidale Goldlösung verhält sich also wie ein Katalysator, der einen von selbst verlaufenden Vorgang (die Ausscheidung metallischen Goldes) beschleunigt.

Nach der von Ostwald gegebenen Einteilung[1]) der Katalysen würde die vorliegende zu der ersten Gruppe: „Auslösung in übersättigten Gebilden", gehören.

Es wird weiter unten gezeigt werden, dass die Auslösung tatsächlich durch die in der kolloidalen Lösung befindlichen Goldteilchen und nicht etwa durch andere Bestandteile der Flüssigkeit erfolgt. Dagegen soll eine andere Frage hier nicht entschieden werden, die Frage ob die Reduktion in dem farblosen Reduktionsgemisch bereits vor Hinzufügen des kolloidalen Goldes teilweise erfolgt ist oder nicht; die Entscheidung dieser Frage würde sich durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit feststellen lassen. In ersterm Falle hätten wir es mit einer kristalloiden Lösung zu tun, welche neben vorhandenen Elektrolyten elementares Gold gelöst enthielte, in letzterm aber mit der Lösung eines oder mehrerer Salze des Goldes, welche bei der starken Verdünnung weitgehend dissociiert sein würden.

Die hierhergehörige Frage, ob Körper, die in einer Flüssigkeit nicht vorgebildet sind, sondern erst durch chemische Wechselwirkung entstehen müssen, Übersättigung gegen berührende Stoffe zeigen können, ist von Ostwald in bejahendem Sinne beantwortet worden[2]).

Anderseits spricht die Analogie mit der bekannten Verzögerungserscheinung, welche man bei der Zersetzung der Thioschwefelsäure beobachtet, dafür, dass tatsächlich sehr goldarme, kristalloide wässerige Lösungen metallischen Goldes vorübergehend gebildet werden, die trotz ihres geringen Goldgehalts übersättigt sind und dann, sobald die nötige Anzahl von Goldkeimen spontan gebildet oder zur Flüssigkeit hinzugefügt wird, sich in eine kolloidale Lösung verwandeln. In dem Masse

[1]) Verhandl. der 73. Naturforscher-Versammlung 1902, I, 185.

[2]) Verhandl. der 73. Naturforscher-Versammlung zu Hamburg 1902, I, 188.

als kolloidales Gold gebildet wird, würde die Reduktion der Goldverbindung fortschreiten, so lange, bis beinahe alles Goldsalz in elementares, fein zerteiltes Gold verwandelt ist. Der erwähnte Vorgang bei der Zersetzung der Thioschwefelsäure wurde bekanntlich von Landolt, Foussereau, Colefax, Holleman, H. von Oettingen[1]) studiert, und W. Biltz[2]) konnte in Gemeinschaft mit W. Gahl durch ultramikroskopischen Nachweis der Diskontinuität jenes Vorgangs in Übereinstimmung mit frühern Forschern[3]) die von Ostwald[4]) vertretene Anschauung bestätigen, dass der bei der spontanen Zersetzung der Thioschwefelsäure gebildete Schwefel zunächst in wirklich gelöstem, d. h. in kristalloid gelöstem Zustande in der Flüssigkeit enthalten ist.

Die Verzögerung des Auftretens der roten Farbe bei der Herstellung kolloidaler Goldlösungen (bei Abwesenheit von Keimen) hat aber Ähnlichkeit mit der erwähnten Verzögerung der Absonderung von Schwefel aus Thioschwefelsäurelösungen; es ist darum nicht unwahrscheinlich, dass das Gold ebenso wie im farblosen Rubinglase auch in Wasser vorübergehend in kristalloidem Zustande gelöst sein kann, wenn auch nur in sehr geringer Konzentration.

Schliesslich möge hier erwähnt werden, dass die weiter unten zu beschreibenden Versuche auch einen Anhalt geben über die Anzahl und somit auch über die Grösse der Goldteilchen, welche in den feinsten Goldzerteilungen enthalten sind, über deren Grösse man bisher keinerlei bestimmte Angaben machen konnte. Die Methode, welche gestattet, über die Keimzahl Aufschluss zu erhalten, ist im Prinzip dieselbe, wie die von Ostwald beschriebene Kulturmethode[5]).

---

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 1—38 (1900).

[2]) Göttinger Nachr. **1904**, Heft 4.

[3]) Die durch Leitfähigkeitsmessungen festgestellte „anfängliche Beschleunigung (des Vorgangs) führte Foussereau auf die Gegenwart bereits gleich nach der Mischung niedergefallenen Schwefels zurück. Analog wie ein Kristall in seiner übersättigten Lösung die Kristallisation hervorruft, dient auch hier die Anwesenheit des Schwefels dazu, die Reaktion zu erleichtern und zu beschleunigen. Versuche in dieser Richtung bestätigen diese Annahme, indem die Lösung, zu welcher von Anfang an eine kleine Menge schon zersetzter Flüssigkeit hinzugetan war, eine wesentlich schnellere Zersetzung erlitt“ (H. v. Oettingen, loc. cit. S. 25). Holleman hat das Vorhandensein einer Lösung von Schwefel dadurch nachgewiesen, dass er das noch klare Reaktionsgemisch neutralisierte. Trotz der neutralen Reaktion trat nach kurzer Zeit Trübung ein (Diese Zeitschr. **17**, 753 (1895) und **33**, 500. 1900).

[4]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**, 291.

[5]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**, 756. Auch Tammann hat das Heranwachsen der Keime zu grössern Gebilden angewandt, um über die Keimzahl in unterkühlten Schmelzen Aufschluss zu erhalten (Tammann, loc. cit).

Experimentelles.

Verfahren I. Die nähere Vorschrift, um hochrote, kolloidale Goldlösungen, die sich als Reagens auf andere Kolloide verwenden lassen, und die zur Bestimmung der Goldzahl benutzt werden können, zu erhalten, habe ich in der Zeitschrift für analytische Chemie veröffentlicht[1]).

Nur kurz sei hier das Wesentlichste daraus wiedergegeben:

„120 ccm Wasser, welches durch Destillation von gewöhnlichem destillierten Wasser unter Anwendung eines Silberkühlers hergestellt und in einem Kolben aus Jenaer Geräteglas aufgefangen wurde, werden in ein Jenaer Becherglas von 300 bis 500 ccm Inhalt gebracht und zum Kochen erhitzt. Während des Erwärmens fügt man 2·5 ccm einer Lösung von Goldchlorid-Chlorwasserstoff (6 g der Kristalle von $AuCl_4H, 3H_2O$ auf ein Liter mit destilliertem Wasser verdünnt) und 3—3·5 ccm einer Lösung von reinstem Kaliumcarbonat (0·18-norm.) hinzu.

Gleich nach dem Aufkochen fügt man unter lebhaftem Umschwenken der Flüssigkeit (Glasstäbe aus weichem Glase sind zu vermeiden, solche aus Geräteglas dagegen anwendbar) ziemlich schnell, aber partienweise 3—5 ccm einer verdünnten Lösung von Formaldehyd (0·3 ccm käuflichen Formols in 100 ccm H_2O) hinzu und erwartet unter Umrühren den meist nach einigen Sekunden, längstens einer Minute, erfolgenden Eintritt der Reaktion. Man beobachtet dabei das Auftreten einer hellen, in wenigen Sekunden intensiv hochrot werdenden Farbe, die sich nicht weiter verändert."

Verwendet man statt des zweimal destillierten und im Silberkühler kondensierten Wassers, Wasser, das auf andere Weise gewonnen wurde, so kann man zuweilen[2]) kolloidale Goldlösungen von gleicher Beschaffenheit erhalten, wie mit jenem; in weitaus der Mehrzahl der Fälle erhält man aber stark getrübte, rote, violette oder blaue Flüssigkeiten; die Farbe entwickelt sich dann nicht wenige Sekunden nach dem Formolzusatze, sondern nach Ablauf von 1·5—5 Minuten.

Derartiges Wasser ist nun für die folgenden Versuche sehr geeignet.

Verfahren II. Das zweite von mir mitgeteilte Verfahren (Seite 100 der zitierten Monographie) ist als eine Kombination des Faradayschen mit dem meinen anzusehen. Ich verwende genau das gleiche Flüssigkeitsgemenge wie zur Reduktion mit Formaldehyd, reduziere aber mit ätherischer Phosphorlösung bei gewöhnlicher Temperatur. Im Gegensatz zu Faraday erhält man dadurch nahezu homogene hochrote Gold-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 697—719 (1902).

[2]) Sowohl bei Anwendung eines Glaskühlers aus Jenaer Geräteglas, wie auch bei Anwendung eines Zinnkühlers zur Kondensation erhielt ich zuweilen aber nicht immer Wasser, welches ebensogut zur Herstellung eines hochroten Hydrosols verwendbar war wie das im Silberkühler kondensierte.

lösungen, die ein Erhitzen bis zur Siedetemperatur ohne Veränderung aushalten. (Näheres darüber siehe Seite 100 und 103 meines Buches.)

Au_{II}. Die so hergestellten kolloidalen Goldlösungen sollen mit Au_{II} bezeichnet werden. Sie zeigen im Ultramikroskop einen von Amikronen herrührenden Lichtkegel, der bei Verdünnung mit Wasser verschwindet. Zuweilen erhält man aber durch Zufall Goldlösungen, die zwischen den wenigen vorhandenen Staubteilchen optisch leer erscheinen. Die Flüssigkeiten, Au_{II}, welche zu den folgenden Versuchen verwendet wurden, zeigten aber ultramikroskopisch noch einen deutlichen Lichtkegel.

Ich möchte hier nicht unerwähnt lassen, dass auch die nach meinem ersten Verfahren hergestellten kolloidalen Goldlösungen — falls sie mit der genügenden Sorgfalt bereitet sind — im Gegensatz zu den Faradayschen Flüssigkeiten das Aufkochen vertragen, ohne abzusetzen, und ohne sich zu verändern[1]).

Ferner gelingt es auch nach der ersten Methode, kolloidale Goldlösungen, die den Lichtkegel kaum mehr wahrnehmen lassen, zu erhalten, wenn man die Reduktion mit Formaldehyd bei sehr weitgehen-

---

[1]) Diese Flüssigkeiten lassen sich durch offene Dialyse in mässiger Wärme noch von Salzen befreien und beträchtlich konzentrieren, wie ich Lieb. Ann. **301**, 33 (1898) mitgeteilt habe. Daselbst wurde auch das Verhalten der dialysierten Flüssigkeiten im elektrischen Potentialgefälle beschrieben und gezeigt, dass die Goldteilchen zur Anode wandern; es wurde ferner mitgeteilt, dass das kolloidale Gold, falls keine Membran dazwischengeschaltet wird, sich auf dem als Anode dienenden Platinblech als schwarzes Pulver absetzt, das beim Trocknen Goldglanz annimmt. Eine nachträgliche Prüfung hat ergeben, dass die dialysierten, kolloidalen Goldlösungen sich nicht immer in der beschriebenen Weise verhalten, dass ihr Verhalten unter dem Einflusse des Potentialgefälles zum Teil von der Beschaffenheit der zur Dialyse verwendeten Membran abhängig ist. (Gewisse Schutzkolloide verhindern die Abscheidung des Goldes an der Anode. Mikroskopisch wurde festgestellt, dass ein Gemisch von Gold mit sehr wenig Gelatine in der Nähe der Anode unter Blaufärbung membranartige Häute gibt.)

Dagegen verläuft die Elektrolyse der nicht dialysierten Mischungen von kolloidalem Golde mit den noch vorhandenen Salzen ähnlich, wie es Blake (Americ. Journ. of Science (4) **16**, 435. 1903) mitteilt. (Vergl. auch Donau, Wiener Ber. **114**, Abtlg. 2a, Jan. 1905). Das ist auch keineswegs verwunderlich; denn das dabei aus dem vorhandenen Chlorkalium an der Anode entwickelte Chlor wandelt ja die gegen die Anode eilenden Goldteilchen in Goldchlorid um und verhindert ihre Abscheidung. Auch tritt bei Gegenwart von Chlor oder von Säure die von Billitzer beobachtete Umkehr des Vorzeichens der elektrischen Ladung der Teilchen ein, woraus sich ohne weiteres die Beobachtungen von Blake und noch von einigen andern Forschern erklären lassen.

Übrigens kann man selbst in diesem Falle zuweilen ein dünnes Goldhäutchen an einzelnen Stellen der Anode bemerken.

der Verdünnung vornimmt und die Flüssigkeiten nachträglich einkocht (vgl. Seite 99 der zitierten Monographie). Das Verfahren II ist aber, wenn man sehr kleine Teilchen erhalten will, vorzuziehen, weil es gleich zu feinen und nicht zu verdünnten Zerteilungen führt.

Erste Versuchsreihe.

K_0. Es wurde destilliertes Wasser verwendet, welches aus Jenaer Leitungswasser abdestilliert und in einer verzinnten Kupferschlange kondensiert worden war. Dieses Wasser hatte die Eigentümlichkeit, die Bildung der kolloidalen Goldlösung nach dem oben mitgeteilten Verfahren I um 1·5—2 Minuten zu verzögern. Die resultierenden Hydrosole (K_0) waren zwar hochrot, aber sehr stark getrübt; sie enthielten meist grüne Teilchen von 30—40 $\mu\mu$ Lineardimension, daneben aber auch gelbe und rote Teilchen von grössern Dimensionen.

K_1. Wurde unmittelbar nach dem Aufkochen statt des Formaldehyds ein Gemenge von 4 ccm Formaldehyd (1 : 300) und 4 ccm Goldlösung Au_{II} zugesetzt, so entwickelte sich fast momentan die hochrote Farbe, und die ganz klare Flüssigkeit enthielt nun Teilchen, die an der untern Grenze ultramikroskopischer Sichtbarkeit lagen.

Dieser Versuch wurde nun derart abgeändert, dass zunächst der Formaldehyd und dann die Flüssigkeit Au_{II} zugesetzt wurde. Nach Zusatz des Formaldehyds zeigte sich keine Veränderung; wohl aber trat sofort nach Zusatz von 4 ccm Au_{II} die Rotfärbung der Flüssigkeit ein. Ihre Beschaffenheit war die gleiche wie bei dem vorhergehenden Versuche.

Hydrosol K_2. Es wurden die gleichen Verhältnisse wie bei Versuch K_0 eingehalten, nur wurde zur Reduktion ein Gemisch von 3 ccm Formaldehyd und 4 ccm Goldlösung K_1 verwendet. Man erhielt sofort eine prächtig hochrote, fast klare kolloidale Goldlösung mit Teilchen, die schon beträchtlich grösser waren als die in K_1.

K_3. Verhältnisse wie bei K_0, nur wurde anstatt Formaldehyd allein ein Gemenge von 4 ccm Formol (wie immer verdünnt 0·3 : 100) und 6 ccm K_2 angewandt. Die Reaktion beanspruchte mehr Zeit als die vorhergehende (entsprechend der viel geringern Anzahl von Keimen), und man erhielt eine purpurrote, stark getrübte Flüssigkeit.

K_4. Verhältnisse wie bei K_0. Es wurde aber ein Gemenge von 4 ccm Formaldehyd und 24 ccm des Hydrosols K_3 zugesetzt[1]. Man

---

[1] Das Gemenge war vorher zum Sieden erhitzt worden, um zu starke Abkühlung der Flüssigkeit zu vermeiden.

erhielt nach einer Minute eine purpurrote, sehr stark getrübte Flüssigkeit, die in der Mehrzahl ziemlich helle, grüne neben noch hellern gelben und roten Teilchen enthielt.

K_5. Ebenso wie bei K_0, aber zur Reduktion ein Gemenge von 4 ccm Formol und 24 ccm K_4. Die Reaktion beanspruchte über eine Minute, und man erhielt eine blaue, äusserst stark getrübte Flüssigkeit, die nach einem Tag Stehen bereits einen Teil ihres Goldgehalts als gelbbraunes Pulver fallen liess.

K_0. Die Wiederholung des ersten Versuchs mit Formaldehyd allein führte in der gleichen Zeit zu einem Hydrosol von gleicher Beschaffenheit wie beim ersten Versuche.

Die vorstehenden Versuche beweisen, dass man in einer Mischung, in welcher nach 1·5 – 2 Minuten von selbst die Bildung eines Goldhydrosols eintritt, eine Beschleunigung des Vorgangs durch Hinzufügen von fertiger, kolloidaler Goldlösung erzielen kann.

Sie zeigen ferner, dass man auf diesem Wege um so gröbere Goldzerteilungen erhält, je weniger feine Goldzerteilungen zur Auslösung des Prozesses zugesetzt wurden. Immer aber sind die Ultramikronen der bei einem Versuche erhaltenen Goldzerteilung grösser als diejenigen der Zerteilung, welche als „Katalysator“ zugesetzt wurde, woraus deutlich zu ersehen ist, dass die zugefügten Goldteilchen selbst als Keime oder Kristallisationszentren bei der Abscheidung des reduzierten Goldes dienen.

Zweite Versuchsreihe.

In der ersten Versuchsreihe wurde bei dem Versuch K_1 eine kolloidale Goldlösung (Au_{II}) zugesetzt, welche durch Reduktion mit Phosphor und Äther erhalten worden war. Es war naheliegend, die überraschende Wirkung der zugesetzten 4 ccm dieser Flüssigkeit der ausserordentlich grossen Zahl von amikroskopischen Goldkeimen zuzuschreiben, welche in ihr enthalten sind. Es konnte aber immer noch der Einwand erhoben werden, dass etwa der Phosphor oder der vielleicht noch nicht ganz vertriebene Äther eine katalytische Beschleunigung des Vorgangs und damit auch eine feinere Zerteilung des ausgeschiedenen Goldes herbeigeführt haben könnte.

Um diesem Einwand zu begegnen, wurden zunächst folgende Flüssigkeiten hergestellt.

Au_{IIa}. Eine nach dem Verfahren II hergestellte kolloidale Goldlösung wurde so lange unter Hindurchleiten von Luft auf dem Wasserbade erhitzt, bis jeder Geruch nach Äther verschwunden war. Dann wurde noch eine halbe Stunde lang Luft durchgeleitet.

P_0. Eine Flüssigkeit, welche alle Bestandteile der Flüssigkeit Au_{IIa} enthielt, mit Ausnahme des Goldchlorids, wurde ebenso mit Luft behandelt, wie unter Au_{IIa} angegeben ist.

L_0. Es wurde ebenso verfahren, wie unter K_0 angegeben ist; das Resultat war das gleiche; man erhielt nach etwa zwei Minuten ein hochrotes, stark getrübtes Goldhydrosol mit grossen submikroskopischen Teilchen.

L_1. Derselbe Versuch wie unter L_0, aber unter Zusatz von 4 ccm der Flüssigkeit Au_{IIa}. Sofort trat intensive Rotfärbung ein, und man erhielt eine klare Flüssigkeit, welche sehr kleine Submikronen enthielt.

L_2. Derselbe Versuch wie L_1; es wurde aber statt der Goldlösung die Flüssigkeit P_0 zugefügt. Man erhielt nach 1·5 Minuten eine rote, aber getrübte Flüssigkeit.

L_3. Zur weitern Prüfung wurde noch ein Teil des Hydrosols Au_{IIa} durch Ausfrieren vom grössten Teil seines Goldgehalts befreit. Eine geringe Menge Goldes war nach dem Auftauen der Flüssigkeit noch in Suspension geblieben und war durch Absetzen nicht vollständig zu entfernen; man erkannte es an der bläulichen Färbung der Flüssigkeit und an einem goldgelben Lichtkegel.

Wenn wirklich die amikroskopischen Goldteilchen der kolloidalen Lösung Au_{IIa} die katalytische Beschleunigung hervorgerufen hatten und nicht ein anderer Bestandteil der Lösung, so musste diese Flüssigkeit im Vergleich zur ersten wenig wirksam sein. Tatsächlich trat erst nach $^3/_4$ Minuten Rotfärbung ein, die nach 1·2 Minuten ihr Maximum erreichte. Man erhielt eine trübe Flüssigkeit, die sowohl im Ansehen, wie auch bei ultramikroskopischer Prüfung vollständig dem Hydrosol L_0 glich.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass diejenigen Flüssigkeiten, welche zwar die übrigen Bestandteile, aber kein kolloidales Gold enthalten (oder von diesem grösstenteils befreit sind, siehe L_3), keine wesentliche Beschleunigung bei der Herstellung von Goldhydrosol hervorzubringen vermögen; dass aber, sobald elementares Gold äusserster Zerteilung vorhanden ist, die Reduktion ausserordentlich beschleunigt wird.

L_4. Noch könnte geltend gemacht werden, dass die Goldteilchen der Goldlösung Au_{IIa} Phosphor oder Äther durch Adsorption auf ihrer Oberfläche verdichtet haben könnten, und dass diese Bestandteile — durch den Luftstrom nicht vollständig entfernt — die Beschleunigung hervorrufen könnten.

Es wurden darum zu 125 ccm der Lösung von Goldchlorid und

Kaliumcarbonat zunächst 4 ccm der kolloidalen Lösung Au_{IIa} zugesetzt. Dadurch erhielt die Flüssigkeit eine schwach rosenrote Farbe, die sich auch bei längerm Erhitzen nicht weiter änderte. Es kann wohl angenommen werden, dass bei dieser Behandlung die stark oxydierende Lösung von Goldsalzen allen etwa noch an der Oberfläche der Goldkeime vorhandenen Phosphor oxydiert haben würde.

Der Phosphor ist ein so energisches Reduktionsmittel, dass er bei Siedehitze erfahrungsgemäss augenblicklich die Reduktion des Goldes herbeiführt. Wenn also noch Spuren von Phosphor vorhanden waren, so mussten sie bei dieser Behandlung oxydiert und durch die äquivalente Menge Gold ersetzt worden sein.

Trotz der auf diese Weise herbeigeführten Reinigung der Goldoberfläche hatte das Gold seine Wirksamkeit nicht verloren. Sofort nach Zusatz von Formaldehyd trat Reduktion ein, und man erhielt eine ganz prächtig gefärbte kolloidale Goldlösung von der Beschaffenheit der Flüssigkeit K_1 oder L_1.

Dritte Versuchsreihe.

Es war noch wünschenswert, sich davon zu überzeugen, dass auch eine kolloidale Goldlösung, welcher überhaupt kein Phosphor oder Äther zugefügt worden war, die Beschleunigung hervorzurufen vermochte.

Zu dem Zwecke wurde als Katalysator eine durch Reduktion mit Formaldehyd nach Verfahren 1 hergestellte kolloidale Goldlösung verwendet. Die Flüssigkeit enthielt Goldteilchen von ca. 15 $\mu\mu$; das Gold war also bedeutend weniger fein zerteilt wie in der Flüssigkeit Au_{II} oder Au_{IIa}. Die Keimzahl war eine entsprechend kleinere. Auch diesmal war eine Beschleunigung der Hydrosolbildung wahrzunehmen. Sie war aber wegen der sehr viel geringern Zahl von Keimen nicht so frappant wie bei Versuch K_1 oder L_1. Die resultierenden Hydrosole sind stark getrübt.

Wenn ein Wasser angewandt wurde, in welchem die Rötung ohne Zusatz von Goldhydrosol nach fünf Minuten eintrat und nach sieben Minuten vollendet war, trat unter sonst gleichen Verhältnissen bei Zusatz von 25 ccm der erwähnten kolloidalen Goldlösung Au_I[1]) die Vertiefung der Farbe sofort ein, und die Solbildung war nach 45 Sekunden vollendet.

---

[1]) Diese Flüssigkeit war, um Abkühlung zu vermeiden, vorgewärmt worden wie bei K_4 und K_5.

Aus allen vorstehend angeführten Versuchen ergibt sich, dass elementares Gold in weitgehender Zerteilung, wie sie in kolloidalen Goldlösungen vorliegt, die Fähigkeit besitzt, in einer optisch leeren Flüssigkeit, aus welcher sich nach einiger Zeit von selbst Gold ausscheiden würde, zu grössern Goldteilchen heranzuwachsen.

Durch diese Eigentümlichkeit des elementaren Goldes, welche grosse Analogie mit dem Wachstum kleiner Kristallisationszentren aufweist (sowie auch Übereinstimmung zeigt mit den Vorgängen bei der Bildung von Goldrubinglas), wird die Bildung kolloidalen Goldes in weitgehendem Masse katalytisch beschleunigt.

Die Analogie mit den Vorgängen bei der Herstellung von Goldrubinglas, sowie bei der Abscheidung von Schwefel aus Thioschwefelsäure, von Selen aus einer Lösung von seleniger Säure mit schwefliger Säure[1]) lässt es sehr wahrscheinlich erscheinen, dass es sich hier einfach um eine Auslösung einer übersättigten, kristalloiden Lösung metallischen Goldes handelt, die, wenn auch in äusserst geringer Konzentration, in den mit Formaldehyd versetzten Lösungen der Goldverbindungen angenommen werden darf.

Es kann natürlich auch angenommen werden, dass die ultramikroskopischen Goldteilchen die Reduktion des metallischen Goldes katalytisch beschleunigen, ähnlich wie das kolloidale Platin oder Gold die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd (ein Vorgang, den Bredig mit seinen Mitarbeitern Müller von Berneck Ikeda und Reinders näher studiert hat[2])), etwa derart, dass die Goldteilchen die vorhandenen Goldsalze und den Formaldehyd durch Adsorption auf ihren Oberflächen verdichten und durch die dadurch herbeigeführte Konzentrationserhöhung die Beschleunigung der Reduktion des Metalls herbeiführen. In diesem Falle würde eine Katalyse der dritten Gruppe, eine „heterogene Katalyse“ nach Ostwalds Einteilung vorliegen.

Da aber vorläufig kein Beweis dafür vorliegt, dass das metallische Gold tatsächlich Goldsalze oder Formaldehyd in stärkerm Masse adsorbiert als das in grossem Überschuss vorhandene Wasser oder andere Bestandteile der Flüssigkeit, so möchte ich der erstern Annahme, dass

---

[1]) W. Biltz (gemeinschaftlich mit W. Gahl), Über die Ausscheidung des Schwefels aus der Thioschwefelsäure und des Selens aus der selenigen Säure: K. Ges. d. Wiss. Göttingen, mathem.-physik. Klasse, Heft 4, 1904.

[2]) Bredig, Anorganische Fermente. Bredig und Weinmayr haben ferner eine katalytische Beschleunigung der Reduktion von $HgCl_2$ durch H_2O_2 bei Zusatz von Goldsol beobachtet und die Schichtdicke des das *Au* umhüllenden *Hg* berechnet. (Boltzmann-Festschrift 1904, S. 839.)

eine einfache Auslösung übersättigter Gebilde vorliegt, den Vorzug geben, um so mehr, als sie den Vorteil der Einfachheit aufweist und in Übereinstimmung mit einem ganz allgemeinen Naturgesetz steht.

Es kann ja, wenn der Vorgang in der „homogenen Phase“ reversibel ist, die Auslösung gerade so wie beim Schwefel, auch die chemische Reaktion beschleunigen. Im Falle des Goldrubinglases handelt es sich jedenfalls nur um Auslösung eines übersättigten Gebildes, weil in diesem das Gold bereits in reduziertem Zustand vorliegt, auch wenn es farblos erstarrt[1]).

Die vorstehend mitgeteilten Tatsachen ermöglichen es, von den feinsten, beinahe optisch homogenen Goldhydrosolen und analogen Zerteilungen anderer Körper ausgehend, zu stufenweise immer gröbern Zerteilungen bis zu gewöhnlichen, absetzenden Suspensionen zu gelangen und somit Material zu liefern, welches für die Bearbeitung der Frage, wie die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Materie mit zunehmender Zerteilung sich ändern, einige Bedeutung gewinnen könnte.

Sie ermöglichen es auch — in Anlehnung an die von Ostwald beschriebene Kulturmethode — durch Auszählen der in ein übersättigtes Gebilde eingesäten, anfänglich unsichtbaren, dann aber bis zu sichtbarer Grösse herangewachsenen Keime ein Urteil zu gewinnen über die Anzahl und die Grösse von Metallteilchen, die — wegen ihrer Unsichtbarkeit — bisher auch der ultramikroskopischen Grössenbestimmung unzugänglich waren.

Nur nebenbei sei hier bemerkt, dass die bisherigen, vorläufigen Versuche ergeben haben, dass den in den Flüssigkeiten Au_{II} und Au_{IIa} enthaltenen Goldkeimen Massen zwischen $1-5.10^{-16}$ mg zukommen, woraus sich Lineardimensionen dieser Teilchen ergeben würden, welche zwischen 1·7 und 3 $\mu\mu$ liegen. Eine eingehende Untersuchung soll noch durchgeführt werden, die vor allem zum Ziele hat, zu ermitteln, welche Grösse den kleinsten Teilchen zukommt, die noch die Fähigkeit haben, sich nach Art der Kristallkeime zu vergrössern. Denn bei den hier beschriebenen Flüssigkeiten Au_{II} und Au_{IIa} sind wir noch nicht an der Teilbarkeitsgrenze des elementaren Goldes angelangt.

---

[1]) Vergl. die zitierte Monographie S. 126 und 127, ferner Kapitel XVI.

Auslösung von silberhaltigen Reduktionsgemischen durch kolloidales Gold. II.

Von

Richard Zsigmondy.

Wie den ultramikroskopischen Goldteilchen, welche in den Hydrosolen dieses Edelmetalls enthalten sind, die Fähigkeit zukommt, Übersättigungen in goldhaltigen Reduktionsgemischen auszulösen, und sich in ihnen nach Art der Kristallisationskeime zu vergrössern, so haben sie auch die Fähigkeit, in geeigneten Reduktionsgemischen, welche Silber enthalten, unter Abscheidung metallischen Silbers heranzuwachsen[1].

Als geeignete silberhaltige Flüssigkeit empfiehlt sich eine Mischung von:

200 ccm Wasser,
10 ccm Silbernitratlösung (0·1%ig),
2 ccm Ammoniak (0·925 spez. Gewicht),
20 ccm Formaldehyd (3 Teile käufl. Produkt auf 1000 Teile Wasser).

Diese Mischung wurde in sieben Bechergläsern verteilt, und die einzelnen Partien A, B, C, D usw. erhielten die folgenden Zusätze:

A. 2 ccm kolloidaler Goldlösung, welche nach Verfahren I nur mit Formol hergestellt war[2].
B. 1 ccm der Flüssigkeit Au_{IIa}[2]),
C. 0·1 ccm der Flüssigkeit Au_{IIa}[2]),
D. 1 ccm der Flüssigkeit L_4[2]),
E. 3 ccm der Flüssigkeit L_4[2]),
F. 0·4 ccm der durch Ausfrieren von Keimen befreiten[3]) Flüssigkeit Au_{IIa}[2]),
G. erhielt keinen Zusatz.

---

[1]) Herr Prof. A. Lottermoser, dem ich hier in Jena am 11. März einen der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Versuche vorführte, bemerkte, dass eine ähnliche Wirkung der kleinen Keime auch andern Metallen gegenüber zur Geltung kommen müsse. Die oben beschriebenen Versuche wurden dann unmittelbar darauf in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Lottermoser ausgeführt und haben seine Vermutung in bester Weise bestätigt.

[2]) Siehe die vorhergehende Abhandlung.

[3]) Das suspendierte Gold dieser Flüssigkeit hatte sich inzwischen abgesetzt.

Während die Flüssigkeiten F und G sich vollkommen farblos erhielten, zeigten alle andern schon im Laufe der nächsten halben Stunde bemerkenswerte Veränderungen. Sie färbten sich gelb bis braungelb; einige blieben klar, andere trübten sich auffällig.

Etwas langsamer trat die Vertiefung der ursprünglich hellrosaroten Farbe bei Flüssigkeit A ein, entsprechend der geringern Zahl der in ihr enthaltenen Keime.

Nach sechs Stunden zeigten die Gold-Silberhydrosole keine weitere Veränderung; nur die Flüssigkeiten F und G, welchen keine Keime zugesetzt worden waren, waren farblos geblieben (auch nach Verlauf von vier Tagen).

Einen kleinen Überblick über die Farbe und den Grad der Trübung gibt Tabelle 1, sowie über das ultramikroskopische Bild der erhaltenen Hydrosole.

Tabelle 1.

Bezeichnung	Farbe im durchfallenden Lichte	Farbe im auffallenden Lichte	Ultramikroskopische Beobachtungen
A.	gelblichrosa	klar	Intensiv grüne Teilchen.
B.	satt weingelb	klar	Prächtiger blauer Lichtkegel. Sehr kleine blaue Teilchen.
C.	bräunlichgelb	opalisierend	Meist blaue, gut sichtbare Teilchen, viel heller als in B., aber in geringerer Anzahl.
D.	rotbraun, trüb	milchig getrübt	Sehr helle Teilchen in verschiedensten Farben.
E.	rotbraun, trüb	mässig getrübt	Buntfarbige Teilchen, aber kleinere als in D. und entsprechend mehr
F. u. G.	farblos	vollkommen klar	Schwacher Kegel wie in destilliertem Wasser neben wenigen Staubteilchen.

Eine genauere ultramikroskopische Auszählung der Submikronen in den einzelnen Flüssigkeiten ist noch nicht durchgeführt worden, eins lässt sich aber schon jetzt mit Sicherheit aus den vorliegenden Versuchen folgern:

Die der silberhaltigen Lösung hinzugefügten Goldteilchen dienen dem sich abscheidenden Silber als Wachstumszentren; die Einzelteilchen vergrössern ihre Masse, indem Silber sich an ihnen abscheidet.

Das folgt unmittelbar aus folgenden Beobachtungen: die Flüssigkeiten, welche keine Goldteilchen enthielten, blieben unverändert. Wur-

den sehr kleine Amikronen in grosser Zahl zugesetzt, so bildeten sich sehr kleine Submikronen in grosser Menge (Versuch B); wurden weniger Amikronen derselben Art wie in Versuch B zugesetzt, so bildeten sich entsprechend weniger, aber dafür grössere Submikronen aus (Versuch C). Dasselbe ergibt sich aus den Versuchen D und E; werden weniger Goldteilchen zugesetzt, so wachsen sie zu grössern Gebilden heran; da aber die Goldteilchen, welche diesen Flüssigkeiten zugesetzt worden waren, grösser und in geringerer Zahl vorhanden waren, wie die der Versuche B und C, so mussten sie auch zu grössern Gebilden heranwachsen.

Endlich wurde noch das Hydrosol Au_I, welches bei Versuch A als Katalysator verwendet worden war, mit Wasser ebensoweit verdünnt, wie in Versuch A mit Silberlösung. Der ultramikroskopische Vergleich dieser Flüssigkeit mit dem Hydrosol A lehrte, dass die Zahl der Submikronen sich durch die Abscheidung des Silbers nicht vermehrt hatte, dass die Einzelteilchen aber viel glänzender geworden waren.

Aus allem geht hervor, dass das reduzierte Silber sich an den Goldteilchen der kolloidalen Goldlösungen abscheidet, dass diese also jenen als Keime oder Wachstumszentren dienen.

Wir haben gesehen, dass die Teilchen der kolloidalen Goldlösungen sowohl in Gold-, wie in Silberreduktionsgemischen zu grössern Gebilden heranwachsen unter Abscheidung der in jenen Flüssigkeiten in Form chemischer Verbindungen oder vielleicht teilweise reduziert enthaltenen Edelmetalle.

Es ergibt sich sofort eine Frage von Interesse: In welcher Form scheiden sich die betreffenden Metalle ab? als amorphe Massen oder in Form äusserst kleiner Kriställchen?

In der mehrfach erwähnten Monographie[1]) habe ich es als wahrscheinlich hingestellt, dass die in den Hydrosolen enthaltenen Teilchen selbst dann, wenn sie echte Gallerte bilden, zuweilen aus ultramikroskopischen Kriställchen bestehen.

Ohne auf diese Hypothese näher einzugehen, sei hier nur erwähnt, dass die Tatsachen sich mehren, welche darauf hindeuten, dass die in vielen Hydrosolen enthaltenen Teilchen eine von der Kugelgestalt abweichende Form besitzen.

So sind Cotton und Mouton[2]) auf Grund magnetooptischer und ultramikroskopischer Untersuchungen des Eisenoxydhydrosols zu der

[1]) Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Kapitel XX, S. 170—175.

[2]) Compt. rend. 31. Juli 1905, p. 317 und 7. August 1905. — Soc. franç. de Physique, 1. déc. 1905.

Anschauung gelangt, dass die in diesem Hydrosol enthaltenen Teilchen anisotrop sind, sich wie Kriställchen verhalten und eine von der Kugelgestalt abweichende längliche Form haben (forme allongée).

Die von diesen Forschern näher untersuchte magnetische Doppelbrechung kommt hauptsächlich den Hydrosolen zu, welche grössere Teilchen enthalten; der Grund, warum die feinern Zerteilungen diese Eigenschaft nicht in ausgesprochenem Masse zeigen, warum sie ferner nicht viel allgemeiner verbreitet ist, ist nach Cotton und Mouton leicht einzusehen: die Brownsche Bewegung wirkt der magnetischen Orientierung der Teilchen entgegen, und dieselbe ist viel lebhafter bei kleinen, wie bei grössern Teilchen.

Für die Hydrosole der Edelmetalle Gold und Silber ist es aus optischen Gründen wahrscheinlich, dass in diesen stäbchen- oder blättchenförmige Kriställchen enthalten sind[1]. Auch sprechen dafür einige Beobachtungen von Ambronn, der aus Lösungen von Gold- und Silbersalzen mikroskopische stäbchen- und blättchenförmige Kristalle der Metalle von ausserordentlich geringer Dicke erhalten hat[2]. Bei Alkalimetallen hat H. Siedentopf[3] aus der anomalen Polarisation einen zwingenden Schluss auf Nadel- oder Blättchenform der Ultramikronen ziehen können.

In optischer Hinsicht sind die hier mitgeteilten Versuche sehr interessant; sie zeigen, wie sehr die Farbe des abgebeugten Lichtes und auch die Farbe der Flüssigkeit im durchfallenden Lichte von der Natur des zerteilten Körpers abhängig ist. Denn während die in einer kristalloiden Goldlösung heranwachsenden Goldteilchen, solange sie klein sind, meist grünes Licht abbeugen[4] und die Flüssigkeit rot färben, beugen die in einer Silberlösung heranwachsenden Silberteilchen, solange sie klein sind, blaues Licht ab und färben die Flüssigkeit gelb[5].

Bei gröbern Teilchen zeigt sich eine grössere Mannigfaltigkeit der

---

[1] Vergl. z. B. Kirchner und Zsigmondy, Drud. Ann. **25**, 586 (1904).

[2] Zeitschr. für wissensch. Mikroskopie **22**, 349—355 (1905).

[3] Physik. Zeitschr. 1906, S. 862.

[4] Bei den allerfeinsten Zerteilungen lässt sich die Farbe des abgebeugten Lichtes allerdings nicht mehr feststellen.

[5] Dieses Heranwachsen kleiner Metallteilchen darf nicht verwechselt werden mit der Teilchenvergrösserung durch Koagulation, bei welcher infolge der Annäherung der einzelnen Resonatoren stets eine Verschiebung des Maximums der spektralen Resonanz und damit eine Farbenänderung der Flüssigkeit eintritt (vergl. Kirchner und Zsigmondy, loc. cit., und meine Monographie S. **111**—**115**, 133 und 175).

heranwachsenden Submikronen, indem die grössern Goldteilchen im Ultramikroskop sowohl grüne, wie rote oder gelbe Farbe aufweisen können, dagegen die grossen Silberteilchen die verschiedenartigsten, äusserst lebhaften Farben zeigen, wie blau, violett, purpur, gelb, grün, rot[1]).

Eine weitere, interessante Beobachtung bezüglich der kolloidalen Goldlösungen kann noch mitgeteilt werden. Es hat sich herausgestellt, dass Goldzerteilungen der verschiedensten Teilchengrösse (zwischen ca. 2 und 30 $\mu\mu$) annähernd die gleiche Intensität der Farbe im durchfallenden Lichte besitzen, wenn man Flüssigkeiten annähernd gleicher Farbennuance und von gleichem Goldgehalt miteinander vergleicht. Das ist aus der folgenden Tabelle zu entnehmen, wo die Schichtendicken von kolloidalen Goldlösungen angegeben sind, welche bei gleichem Goldgehalt eine gleich starke Färbung aufweisen.

Tabelle 2.

Flüssigkeit	Schichtendicke	Teilchengrösse in $\mu\mu$	Nuance mit K_1 verglichen
K_1	7·5 mm	ca. 7	Vergleichsflüssigkeit
D_1	8·3 „	10	etwas gelblich
D_3	7·7 „	19	wie K_1
D_5	7·0 „	28	etwas violett gegen K_1
Au_{IIb}	8·0 „	2—3	stark gelblich gegen K_1

Die für einen kolorimetrischen Vergleich etwas starken Abweichungen der Werte der Schichtendicken untereinander dürften hauptsächlich auf die ungleichen Nuancen der verglichenen roten Flüssigkeiten zurückzuführen sein. Die genauern Messungen der Extinktionskoeffizienten mit dem Spektralphotometer sollen später durchgeführt werden. Aber schon jetzt kann man sehen, dass rote Goldhydrosole gleichen Goldgehalts annähernd gleich stark gefärbt sind, gleichgültig, ob das Gold in sehr kleinen Teilchen oder in solchen von 100 oder 1000 mal grösserer Masse vorhanden ist. Dieses Ergebnis des Experiments harrt noch seiner theoretischen Deutung.

Bei feinern Zerteilungen, wie sie hier in Betracht gezogen sind, scheint die Intensität der Farbe mit zunehmender Teilchengrösse etwas zuzunehmen, bei viel gröbern Zerteilungen wird die Farbe mit zunehmender Teilchengrösse meist schwächer und ist bei ganz groben Zerteilungen nur in dicken Schichten bemerkbar[2]).

[1]) Bezüglich anderer Umstände, welche die Farbe beeinflussen, vergl. Kirchner und Zsigmondy, loc. cit. S. 573 und die erwähnte Monographie, Kapitel X und XI.

[2]) Zsigmondy, Z. f. Elektroch. 8, 684 (1902) und Siedentopf und Zsigmondy, loc. cit. S. 33 und 34.

Mittelgrobe Zerteilungen von 50—100 $\mu\mu$ verhalten sich ganz ähnlich wie trübe Medien. An derartigen Flüssigkeiten hat Ehrenhaft[1]) seine Versuche ausgeführt und ziemlich gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment in mehrfacher Hinsicht gefunden.

Die feinsten Zerteilungen des metallischen Goldes verhalten sich aber in optischer Hinsicht wie homogene Farbstofflösungen. Sowohl bei diesen wie bei jenen wird nur ein verschwindend kleiner Bruchteil[2]) der durch Absorption den einfallenden Strahlen entzogenen Energie als polarisierte Zerstreuung nach aussen gesandt, während der weitaus grösste Teil derselben zur Erwärmung der Flüssigkeit dient.

Anderseits wurde durch die oben angeführten Versuche der Beweis erbracht, dass auch die kleinsten bisher untersuchten Goldteilchen der kolloidalen Lösungen als Keime ein an Gold oder Silber übersättigtes Gebilde auslösen und darin zu grössern Teilchen anwachsen können. Im Sinne der Phasenlehre verhalten sich diese Flüssigkeiten also wie heterogene Gebilde[3]).

Zusammenfassung.

Nachdem in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt worden ist, dass die Goldteilchen der kolloidalen Goldlösungen in kristalloiden, goldhaltigen Reduktionsgemischen zu grössern ultramikroskopischen Goldteilchen nach Art kleiner Kristallkeime heranwachsen, wurde dargetan, dass die Goldteilchen auch Übersättigung in silberhaltigen Reduktionsgemischen auszulösen vermögen, und dass Silber an ihnen sich abscheidet.

Es wurde gezeigt, dass die Farbe der Hydrosole von Gold und Silber in feinerer Zerteilung nicht so sehr von der Teilchengrösse abhängt, als vielmehr von der Natur der zerteilten Materie selbst.

Es wurde gezeigt, dass die kolloidalen Goldlösungen bestimmten Prozentgehalts mit Teilchengrössen zwischen ca. 1—30 $\mu\mu$ annähernd gleich stark gefärbt sind, sofern man Flüssigkeiten gleicher Farbennuance miteinander vergleicht.

---

[1]) Wiener Berichte, **112**, Abteilung 2a, 181 (1903), ferner **124**, Abteilung 2a, 1115 (1905).

[2]) Zuweilen ist dieser Bruchteil praktisch gleich Null und entzieht sich unserer Wahrnehmung.

[3]) Vergl. Bredig, Anorg. Fermente.

Jena, im März 1906.

Löslichkeitsstudien an schwer löslichen Stoffen. II.

Die Löslichkeit von Silberchlorid, -bromid und -rhodanid bei 100°.

Von

Wilhelm Böttger.

Inhalt:

I. Plan der Untersuchung.

Die Löslichkeit schwerlöslicher Salze bei Zimmertemperatur ist schon in zahlreichen Fällen durch Messung des elektrischen Leitvermögens der gesättigten Lösung von mehrern Forschern[1]) bestimmt worden. Die Ausführung derartiger Messungen bei erheblich höhern Temperaturen ist mit verschiedenen Schwierigkeiten verbunden. Wegen der Verdampfung des Lösungsmittels können nur dicht schliessende Gefässe benutzt werden. Ebenso ist die Benutzung von Glasgefässen wegen der Aufnahme leitender Bestandteile aus dem Glase ausgeschlossen. Mit Hilfe der mit Platin gefütterten Bombe mit Quarzisolierung, welche unlängst in diesem Laboratorium konstruiert und in der Abhandlung von A. A. Noyes und W. D. Coolidge[2]) beschrieben worden ist, können derartige Messungen jedoch leicht und genau ausgeführt werden. Ich benutzte daher gern die sich mir bietende Gelegenheit, als Herr Prof. A. A. Noyes eine dieser Bomben auf mehrere Wochen zu meiner Verfügung stellte, um einige Löslichkeitsbestimmungen bei 100° auszuführen. Die hierbei erzielten Resultate haben zunächst vorwiegend praktisches Interesse, da analytische und präparative Operationen vielfach bei dieser Temperatur vorgenommen werden. Wegen der Kürze der Zeit, während welcher die Bombe zu meiner Verfügung stand, musste ich mich leider auf nur drei Salze beschränken. Die damit erhaltenen Ergebnisse sind zwar nicht so genau, als es der Fall sein

[1]) F. Kohlrausch und Rose, Diese Zeitschr. **12,** 234 (1893). — Holleman Diese Zeitschr. **12,** 125 (1893). — F. Kohlrausch, Diese Zeitschr. **44,** 197 (1903). — Böttger, Diese Zeitschr. **46,** 521 (1903).

[2]) Diese Zeitschr. **46,** 325 (1903).

würde, wenn die Bombe im Bade hätte rotiert werden können (was bei spätern Versuchen dieser Art in diesem Institut vorgesehen werden soll); sie sind aber immerhin doch genau genug, um hier veröffentlicht zu werden.

II. Beschreibung der Versuche.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in derselben Bombe ausgeführt, die von A. A. Noyes und W. D. Coolidge, Cooper und unmittelbar vorher von J. Kato benutzt worden war. Sie war mit einer offenen zylinderförmigen Elektrode aus Platiniridium versehen. Für die Versuche bei 100° wurde die Bombe in einem Xylolbade erhitzt. Das Xylol befand sich in einem doppelwandigen Gefäss, durch das Wasserdampf unter Atmosphärendruck geleitet wurde. Die Kapazität der Bombe wurde vor Beginn der Versuche mit einer 0·01-norm. Lösung von Natriumchlorid bei 18° bestimmt; der erhaltene Wert war identisch mit dem letzten von Herrn Kato ermittelten Werte. — Da bei den folgenden Löslichkeitsbestimmungen das Leitvermögen der gesättigten Lösung in Gegenwart eines Überschusses von festem Salz zu bestimmen war, so musste zunächst festgestellt werden, ob durch diesen Umstand die Kapazität des Gefässes merklich geändert wird. Dies könnte sowohl geschehen infolge der Ansammlung des festen Bodenkörpers in der becherförmigen untern Elektrode, wie auch schon durch Suspension in der Lösung. Um diese Frage zu entscheiden, wurde das Leitvermögen einer 0·01-norm. Lösung von Natriumchlorid in der Bombe bei 18 und 100° zunächst allein und darauf in Gegenwart von etwa 0·5—0·8 ccm eines Breies von Silberchlorid gemessen. Das Leitvermögen des gelösten Silberchlorids kann mit Hilfe des Prinzips der Löslichkeitsbeeinflussung durch einen Stoff mit einem gleichen Ion geschätzt werden. Mit dem weiter unten[1]) angegebenen Werte der Löslichkeit des Silberchlorids bei 100° (153.10^{-6} Mole im Liter) ergibt sich, dass dem in Gegenwart von Natriumchlorid gelösten Silberchlorid nur etwa das Leitvermögen 1.10^{-6} reziproke Ohm zukommt. Dieses kann daher gegenüber dem Leitvermögen des Natriumchlorids vernachlässigt werden. Die spezifischen Leitvermögen (10^6), die bei diesen Versuchen gefunden wurden, sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Aus diesen Zahlen kann man ersehen, dass der Einfluss von festem Silberchlorid auf das Leitvermögen bei 18° sicher nicht mehr als 0·4% beträgt, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass der beobachtete Unterschied mit kleinen Schwankungen der Temperatur in Zusammenhang steht. Die Temperatur liess sich nur schwierig auf 18° erhalten, da in

[1]) Siehe Seite 93.

Tabelle 1.

	bei 18°		bei 99·8°
	vor Erhitzen auf 99·8°	nach Erhitzen auf 99·8°	
0·01-norm. *NaCl*	1024 1023 (*a*)[1]	1025 1024 (*a*)	3215 3213 (*a*)
0·01-norm. *NaCl* + 0·5 — 0·8 ccm (festes) *AgCl*	1020 1020 (*a*)	1023 1020 (*a*) 1020 (*a*)	3215 3214 (*a*) 3215 (*a*)

diesen Tagen die Temperatur im Zimmer um etwa 12° höher war. Bei 99·8° wurden viel geringere Schwankungen beobachtet, und entsprechend wurde überhaupt kein bestimmter Unterschied beobachtet. In jedem Falle ist der Einfluss der etwaigen Veränderung der Kapazität geringer als der anderer Fehler, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Das Leitvermögen des Wassers, welches bei so verdünnten Lösungen in Abzug gebracht werden muss, wurde in der folgenden Weise auf indirektem Wege bestimmt, um die umständliche Messung des Leitvermögens jeder einzelnen Wasserprobe in der Bombe bei 100° zu umgehen. Von zwei Wasserproben wurde fast gleichzeitig je eine Messung bei 46° (in dem Gefäss *C* mit blanken Elektroden, welches bereits zu Löslichkeitsbestimmungen benutzt worden war[2])) und bei 100° in der (durch häufiges Auskochen mit Wasser gereinigten) Bombe ausgeführt. Dabei wurden die folgenden spezifischen Leitvermögen 10^6 beobachtet.

	bei 100°	bei 18°	Verhältnis	Mittel
Probe 1	1·96	1·10	1·80	1·88
Probe 2	2·48	1·27	1·95	

Bei den eigentlichen Löslichkeitsbestimmungen wurde das Leitvermögen des Wassers nur noch bei 46° bestimmt und durch Multiplikation mit 1·9 auf 100° umgerechnet. Der mit dieser Art der Schätzung verbundene Fehler wird einschliesslich der beim Füllen der Bombe unvermeidlichen zufälligen Verunreinigungen aus der Luft[3]) kaum $0{\cdot}3 \,.\, 10^{-6}$ reziproke Ohm überschreiten. Der Fehler, der infolge der Abgabe von leitendem Material von der Gefässwand entstehen kann, wurde dadurch

[1]) Die zweiten mit (*a*) bezeichneten Werte wurden beobachtet, nachdem die Bombe auf kurze Zeit aus dem Bade genommen, geschüttelt, wieder ins Bad eingesetzt und auf konstante Temperatur erhitzt worden war.

[2]) Diese Zeitschr. **46**, 530 (1903).

[3]) Die Grösse dieses Einflusses wird durch die folgenden Zahlen illustriert. Drei Füllungen der Bombe aus demselben Vorrat ergaben bei 25° die spezifischen Leitvermögen: 1·17, 0·99 und $1{\cdot}18 \,.\, 10^{-6}$ reziproke Ohm.

wenigstens praktisch eliminiert, dass die Salze nur erst dann in die Bombe gegeben wurden, nachdem die Bombe durch öfter wiederholtes Erwärmen mit reinem Wasser auf 100° so weit von anhaftendem Material befreit war, dass das Leitvermögen beim Entfernen der Bombe aus dem Bade, Schütteln und Erwärmen auf die frühere Temperatur nur um etwa $0{\cdot}1 . 10^{-6}$ reziproke Ohm zunahm.

Die Salze (*AgCl*, *AgBr* und *AgCNS*) wurden so bereitet, dass eine etwa 0·1-norm. Lösung von Silbernitrat in eine nahezu äquivalente Menge einer 0·1-norm. und auf etwa 50° erwärmten Lösung von Natriumchlorid, Salzsäure, Kaliumbromid, resp. Ammoniumrhodanid unter lebhaftem Rühren eingegossen wurde. Das Natriumchlorid war in der üblichen Weise durch Fällen mit Salzsäure gereinigt worden. In den andern Fällen wurden chemisch reine Proben des Handels verwendet. Nach dem Vermischen der Lösungen wurde die überstehende Flüssigkeit sogleich abgegossen, und das Salz wurde zwei Wochen lang mit destilliertem Wasser in Berührung gelassen, welches mehrere Male am Tage heiss erneuert wurde. Die Salze wurden in einem nur durch rotes Licht beleuchteten Raume hergestellt und aufbewahrt.

Die Bestimmungen des Leitvermögens der gesättigten Lösungen wurden in der folgenden Weise ausgeführt. Nachdem konstatiert worden war, dass die Bombe an reines Wasser leitendes Material nur innerhalb der oben angegebenen Grenze abgab, wurden 0·5—0·8 ccm feuchtes Silbersalz in die Bombe gebracht. Das Salz wurde dreimal mit Leitfähigkeitswasser abgespült, darauf die Bombe bis auf 5—8 mm vom Rande mit Wasser aufgefüllt und endlich dicht verschlossen. Es versteht sich von selbst, dass nach Möglichkeit dafür gesorgt wurde, zufällige Verunreinigungen des Inhalts der Bombe zu vermeiden. Wenige Minuten später, nachdem das Gefäss *C* (siehe Seite 85) zur Messung des Leitvermögens bei 46° aus demselben Wasservorrat gefüllt worden war, wurde das Leitvermögen des Inhalts der Bombe ohne vorheriges Umschütteln bei Zimmertemperatur gemessen. Dann wurde die Bombe kräftig geschüttelt, um eine möglichst innige Durchmischung des Inhalts zu bewirken, und unmittelbar darauf wurde das Leitvermögen wiederum bestimmt. In den meisten Fällen wurde diese Prozedur wiederholt, bis nur noch eine sehr geringe Zunahme beobachtet wurde[1]. Aus allen Beobachtungen ergibt sich, dass die n a c h k r ä f t i g e m D u r c h m i s c h e n

[1] Die bei Zimmertemperatur beobachteten Werte sind in die weiter unten (S. 90) folgende Tabelle nicht mit aufgenommen, da sie nicht bei derselben und bei einer genau bekannten Temperatur bestimmt waren. Sie wurden hauptsächlich bestimmt, um zufällige Verunreinigungen nicht zu übersehen.

des Bombeninhalts beobachteten Zunahmen des Leitvermögens klein sind im Vergleich mit denen, die fast umittelbar nach dem Eingiessen von Wasser beobachtet werden. Daraus geht hervor, dass die Sättigung sehr rasch erreicht wird[1]).

Die Bombe wurde darauf in das Xylolbad eingesetzt. Nachdem das Bad die frühere Temperatur wieder erreicht hatte, wurden von fünf zu fünf Minuten Ablesungen gemacht. Wenn schliesslich keine merkliche Zunahme des Leitvermögens mehr beobachtet wurde, wurde das Leitvermögen mit drei verschiedenen Widerständen gemessen. Darauf wurde die Bombe aus dem Bad genommen, etwa hundertmal heftig auf- und abwärts bewegt und dann rasch wieder ins Bad gebracht. Nach 40 bis 60 Minuten, wenn wiederum Konstanz des Leitvermögens eingetreten war, wurden abermals Ablesungen mit mehrern Widerständen gemacht.

Nach dieser Operation wurde eine Zunahme des spezifischen Leitvermögens um etwa $1 . 10^{-6}$ reziproke Ohm beobachtet. Diese Zunahme wurde zunächst auf unvollständige Sättigung vor dem Schütteln zurückgeführt. Wenn diese Annahme zutrifft, sollte man natürlich erwarten, dass die Zunahmen nach wiederholtem Schütteln und Erhitzen auf konstante Temperatur kleiner werden. Um die Annahme auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde ein Versuch gemacht, bei welchem das Leitvermögen nach Erreichen der Badtemperatur (99·7°) und nach wiederholtem Umschütteln und darauffolgendem Erwärmen gemessen wurde. In der folgenden Tabelle sind die Dauern des Erhitzens nach dem Zurückbringen der Bombe in das Bad, die spezifischen Leitvermögen und die Zunahmen pro Stunde angegeben.

Dauer des Erhitzens:		62		125		56		55 Min.	
Spezifisches Leitvermögen:	59·72		60·47		62·78		64·25		$65{\cdot}77 . 10^{-6}$
Zunahme pro Stunde		0·72		1·08		1·62		1·69	

[1]) Die folgenden Beobachtungen lassen dies klar erkennen: Unmittelbar nach Verschliessen der Bombe wurde bei Zimmertemperatur (22·7°) das Leitvermögen 2·754 beobachtet und nach wiederholtem Schütteln (die Zahl der Auf- und Abwärtsbewegungen der Bombe ist jedesmal in Klammern beigefügt): (2) 2·922; (2) 2·966; (2) 2·982; (2) 2·985; (4) 3·004; (4) 3·004; (10) 3·011; (100) 3·028; (100) 3·028 gefunden. Aus diesen Zahlen folgt, dass 86% des Silberchlorids während der kurzen Dauer des Aufgiessens von Wasser und des Verschliessens der Bombe in Lösung gehen und weitere 12% infolge achtmaligen Umschüttelns. Dabei ist 3·03 als Endwert des Leitvermögens angenommen, und das Leitvermögen des Wassers ist (nach besondern Messungen) gleich 1·00 gesetzt. Es bleibt bei diesen Versuchen unbestimmt, ob die weitere nach häufigerm Schütteln beobachtete Zunahme um 2% wirklich eine Folge weiterer Auflösung ist oder ob nicht vielleicht eine Folge von Erwärmung der Bombe infolge der Berührung mit der Hand beim Umschütteln.

Beachtet man, dass sogar bei Zimmertemperatur die Sättigung fast augenblicklich erfolgte, so erscheint es sehr wahrscheinlich, anzunehmen, dass diese Zunahmen nicht oder doch nur zu einem kleinen Anteile auf Vervollständigung der Sättigung zurückzuführen sind. Es erscheint berechtigter anzunehmen, dass die Zunahme in der Hauptsache durch eine geringfügige Zersetzung des Salzes — vielleicht auf eine Reduktion durch Verunreinigungen im Wasser — bedingt ist[1]. Es wäre ferner denkbar, dass die Zunahme von einer langsam erfolgenden Aufnahme löslicher Verunreinigungen aus dem Salz (vom Fällen) herrührt. Durch später (siehe nächsten Abschnitt) zu erwähnende Versuche wird diese Vermutung jedoch nicht gestützt.

Das soeben beschriebene Verfahren wurde bei den Versuchen 1—6 (siehe Tabelle 1 Seite 85) mit Silberchlorid und bei den Versuchen mit Silberrhodanid befolgt. Ein etwas anderes Verfahren wurde bei den Versuchen 6—9 mit Silberchlorid und bei denen mit Silberbromid angewendet. In diesen Fällen wurde nämlich die Bombe während des Erhitzens zweimal aus dem Bade genommen, und zwar das zweite Mal wenn das Bad wieder die ursprüngliche Temperatur bis etwa auf 1° erreicht hatte; dann wurde bis zu konstanter Ablesung auf der Brücke (30—60 Minuten) erhitzt und darauf die schliessliche Messung gemacht. Es ist klar, dass auf diese Weise eher Sättigung erreicht wird, als wenn man die Bombe nach dem Umschütteln bei Zimmertemperatur einfach ins Bad setzt und auf konstante Temperatur erhitzt. Wenn die Unterschiede zwischen den nach den beiden Verfahren erhaltenen ersten Endwerten gering sind, so bedeutet das offenbar, dass das Umschütteln für die Erzielung der Sättigung nicht von grossem Belang ist. Bei den zwei letzten Versuchen mit Silberchlorid (10 und 11) wurde die Bombe vor der ersten Messung nicht geschüttelt, sondern sie wurde ungewöhnlich lange (135, resp. 265 Minuten) erhitzt, und darauf wurde geprüft,

---

[1]) Um diese Annahme zu prüfen, wurde das Leitvermögen des Inhalts der Bombe nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wieder bestimmt. Man sollte erwarten, dass das Leitvermögen nicht auf den alten Wert zurückgeht, falls eine nicht-umkehrbare Nebenreaktion stattfindet. In der Tat wurde beobachtet, dass der Unterschied umso erheblicher war, je länger die Bombe (besonders nach Umschütteln im Bade) erhitzt worden war. Die erhaltenen Werte können jedoch nicht zu weitern Folgerungen verwertet werden, da nicht hinreichend auf Übereinstimmung der Temperatur vor und nach dem Erwärmen geachtet wurde. In einem Falle, der auch in dieser Hinsicht mit grösster Sorgfalt ausgeführt wurde, betrug das Leitvermögen der bei 29·1° gesättigten Lösung vor dem Erhitzen 3·84 und nach dem Erhitzen (während 60 Minuten) 4·16. Der Unterschied bei 29·1° ist also $0{\cdot}32.10^{-6}$.

ob gelindes Bewegen der Bombe im Bade einen merklichen Einfluss hatte. Die Zunahme war — namentlich bei Versuch 11 — gering, aber doch merklich.

III. Die Leitfähigkeitsdaten.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Messungen. Die Überschriften der einzelnen Kolumnen sind ohne weiteres verständlich. Die Leitfähigkeitswerte sind spezifische Leitvermögen ausgedrückt in reziproken Ohm und mit 10^6 multipliziert. Das Leitvermögen des Wassers bei 100° wurde in der oben besprochenen Weise aus dem bei 46° gemessenen Wert durch Multiplikation mit 1·9 abgeleitet. Die Bedeutung der Überschriften: „Erster Wert" und „Zweiter Wert" unter „Leitvermögen der Lösung bei T^0" ergibt sich aus dem, was im vorigen Abschnitt über die Ausführung der Versuche gesagt worden ist. In der letzten Kolumne sind unter I die Zeiten in Minuten angegeben, während welcher die Bombe in dem durch Dampf geheizten Bade vor der Bestimmung des „Ersten Wertes" erwärmt wurde; die unter II bedeuten die Zeiträume, die zwischen der Bestimmung des ersten und des zweiten Wertes verstrichen.

Zu den Versuchen 4 und 5 mit Silberchlorid wurde das durch Fällen von Silbernitrat mit Salzsäure erhaltene Präparat benutzt, zu allen andern das mit Natriumchlorid dargestellte. Die Versuche 6—9 wurden mit demselben Bodenkörper ausgeführt, indem nacheinander frische Portionen Wasser aufgegossen wurden. Dies geschah, um zu sehen, ob die gefundene Löslichkeit infolge der Befreiung des Bodenkörpers von leichter löslichen Verunreinigungen allmählich niedriger ausfallen würde.

IV. Die korrigierten Leitfähigkeiten für die gesättigten Lösungen.

Es sei zunächst auf die Ergebnisse mit den beiden Proben von Silberchlorid hingewiesen. Das mit Salzsäure bereitete und zu den Versuchen 4 und 5 benutzte gab als Mittelwert 57·58 bei 99·8°, die mit Natriumchlorid gefällte Probe 58·22 bei 100·12°. Werden diese Werte mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten (3·7 % für 1°, siehe unten) auf 100° umgerechnet, so ergeben sich die nahe übereinstimmenden Werte 58·01 und 57·96.

Weiterhin ist bemerkenswert, dass die Versuche 6—9, welche mit demselben Bodenkörper angestellt wurden, keine Andeutung von fortschreitender Abnahme zeigen; die einzelnen Werte sind 58·19, 57·82, 58·52 und 58·87. Es ist sonach unwahrscheinlich, dass lösliche Verunreinigungen im Salze enthalten waren, die durch die lange Einwirkung von heissem Wasser in Lösung gebracht wurden.

Tabelle 2. Leitvermögen der gesättigten Lösungen in der Nähe von 100°

Nr. des Versuchs	Datum 1905	Leitvermögen des Wassers bei		Temperatur im Bade	Leitvermögen der Lösung bei T^{0}		Leitvermögen des Salzes bei T^{0}		Dauer des Erhitzens	
		46° $\varkappa w$	100°		Erster W. $\varkappa_1$	Zweiter W. $\varkappa_2$	$\varkappa_1 - \varkappa w$	$\varkappa_2 - \varkappa w$	I.	II.
					von Silberchlorid.					
1	28. Juli	1·33	2·58	100·1	60·76	61·82	58·18	59·24	80	40
2	29. „	1·25	2·38	100·0	60·40	62·16[2])	58·02	59·78	75	60
3	29. „	1·50	2·85	99·9	60·54	—	57·69	—	55	—
4	31. „	1·30	2·47	99·7	59·72	60·47[3])	57·25	58·00	80	60
5	1. Aug.	1·20	2·28	99·9	60·27	—	57·91	—	60	—
6	9. „	1·86	3·53	100·2	61·72	62·35	58·19	58·82	60	40
7	9. „	1·58	3·00	100·2	60·82	61·35	57·82	58·35	55	30
8	9. „	1·67	3·17	100·2	61·69	—	58·52	—	60	—
9	10. „	1·75	3·33	100·2	62·20	62·47	58·87	59·14	70	60
10	10. „	1·25	2·38	100·2	60·16[1])	—	57·78	—	135	—
11	11. „	1·62	3·08	100·1	61·94[1])	62·27[4])	58·86	59·19	255	60
			Mittel:	100·06			58·86	58·93	90	50
					Mittlere Abweichung:		0·35	0·46		
					von Silberrhodanid.					
1	3. Aug.	1·30	2·47	100·1	17·23	17·65	14·76	15·18	95	30
2	3. „	1·47	2·79	100·1	16·91[1])	—	14·12	—	50	—
3	4. „	1·10	2·09	100·1	17·24[1])	—	15·15	—	75	—
4	4. „	1·26	2·39	100·1	17·28[1])	—	14·89	—	50	—
			Mittel:	100·1			14·73	15·18	67	30
					Mittlere Abweichung:		0·30			
					von Silberbromid.					
1	7. Aug.	1·01	1·92	99·95	10·36	11·46[5])	8·44	9·54[7])	45	25[7])
2	7. „	1·20	2·28	99·95	10·89	—	8·61[6])	—	60	—
3	8. „	1·19	2·26	100·1	9·91	10·92	7·65	8·66	55	75
4	8. „	1·29	2·45	100·1	10·62[1])	—	8·14	—	60	—
5	8. „	1·37	2·60	100·1	10·34[1])	—	7·74	—	70	—
			Mittel:	100·06			8·00	8·66	56	75
					Mittlere Abweichung:		0·30			

Es ist auch nicht ohne Interesse, die Mittelwerte aus den Versuchen 1—5 und 6—9 zu vergleichen, da wohl bei den letztern, nicht aber bei den erstern die Bombe geschüttelt wurde, ehe die Temperatur des Bades völlig erreicht war. Diese beiden Mittelwerte sind 57·81 bei 99·92° und 58·35 bei 100·2°, auf 100° reduziert 57·98, resp. 57·92. Damit wird die Annahme gestützt, dass in beiden Fällen Sättigung erreicht war.

Man bemerkt, dass die zufälligen Fehler in allen drei Fällen eine mittlere Abweichung der einzelnen Werte vom Mittelwerte um etwa $0{\cdot}3 . 10^{-6}$ reziproke Ohm bedingen. Weit erheblicher sind aber wahrscheinlich die konstanten Fehler, welche den „ersten Werten" wegen unvollständiger Sättigung und wegen der Verunreinigung der Lösung infolge der langsamen Zersetzung des Salzes anhaften. Es ist klar, dass diese beiden Umstände das Endergebnis in entgegengesetzter Richtung beeinflussen würden. Nach den obigen Ausführungen ist es aber wahrscheinlich, dass die erstere Fehlerquelle gegenüber der andern vernachlässigt werden kann. Wenn man diese Annahme als richtig ansieht, erscheint es ganz berechtigt, eine Korrektur für die fortschreitende Zunahme des Leitvermögens anzubringen. Nimmt man an, dass schon bei der Bestimmung der „ersten Werte, $\varkappa_1 - \varkappa_w$", vollständige Sättigung erreicht war, so wäre die beobachtete weitere Zunahme $(\varkappa_2 - \varkappa_w) - (\varkappa_1 - \varkappa_w)$ nur durch die Zersetzung des gelösten Salzes bedingt. Setzt

Fussnoten zur nebenstehenden Tabelle:

[1]) Diese Werte wurden beobachtet, nachdem die Bombe im Bade bewegt worden war. Die dadurch bewirkten Änderungen waren aber nicht erheblich; nur in einem Falle, in welchem die Bombe zweifellos nicht lange genug erhitzt worden war, trat eine erheblichere Zunahme ein. Die Änderung betrug + 0·98 bei Versuch 10 und + 0·16 bei Versuch 11 mit Silberchlorid, — 0·16 bei Versuch 2, + 0·13 bei Versuch 3 und + 0·16 bei Versuch 4 mit dem Rhodanid und + 0·19, resp. + 0·09 bei den Versuchen 4 und 5 mit Silberbromid.

[2]) Nach nochmaligem Schütteln und nachdem noch 45 Minuten erhitzt worden war, stieg das Leitvermögen auf 62·87. Dies entspricht einer Zunahme um 0·95 pro Stunde.

[3]) Wegen der weitern Daten über den Einfluss von häufigerm Schütteln und längerm Erhitzen siehe Abschnitt III.

[4]) Infolge Schüttelns und weitern Erhitzens während 40 Minuten stieg der Wert auf 62·63. Die Zunahme pro Stunde beträgt daher 0·54.

[5]) Nach Schütteln und Erhitzen während 35 Minuten stieg das Leitvermögen auf 12·19 und nach weitern 60 Minuten auf 13·28. Die entsprechenden Zunahmen per Stunde sind 1·25 und 1·09.

[6]) Dieser Wert ist bei Berechnung des Mittelwerts fortgelassen worden, da die Messung des Leitvermögens bei Zimmertemperatur eine Verunreinigung anzeigte.

[7]) Ebenfalls nicht berücksichtigt, da das Leitvermögen besonders rasch zunahm.

man die Zunahme der Zersetzung der Zeit proportional, so kann man den „ersten Wert" korrigieren, indem man einen der Erhitzungsdauer entsprechenden Betrag abzieht. Die Berechnung dieses Betrages geschah so, dass zunächst für jedes Salz die mittlere Zunahme pro Stunde in allen Fällen ermittelt wurde, in denen in der obigen Tabelle sowohl ein „erster" wie ein „zweiter" Wert angegeben ist[1]). Diese Zahl wurde dann mit der entsprechenden mittlern Dauer der Erhitzung (ausgedrückt in Stunden) vor der Bestimmung des ersten Wertes multipliziert. Um endlich noch dem Umstande Rechnung zu tragen, dass die Bombe nicht während dieser ganzen Zeit die Temperatur des Bades hatte, wurde die mittlere Erhitzungsdauer um zehn Minuten vermindert; nach dieser Zeit war die Temperatur des Bades bis auf Bruchteile eines Grades erreicht. Auf diese Weise sind die folgenden Endwerte berechnet worden, die gleichzeitig mit Hilfe der van 't Hoffschen Gleichung[2]) und dem Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens vom Silbernitrat[3]) auf 100° reduziert sind.

Tabelle 3.

Leitvermögen der gesättigten Lösungen bei 100°.

Salz	*AgCl*	*AgSCN*	*AgBr*
Spezifische Leitfähigkeit . 10^6	56·7	13·9	7·4

Es ist recht unwahrscheinlich, dass der Fehler, der diesen Zahlen noch anhaftet, grösser ist als die Hälfte des Unterschiedes zwischen den direkt beobachteten „ersten Werten" und den korrigierten Werten. Unter dieser Voraussetzung berechnet sich der mögliche prozentische Fehler zu 1·2 % für das Chlorid, 2·9 % für das Rhodanid und 4·0 % für das Bromid.

V. Die Löslichkeitsdaten.

Von den obigen Werten der Leitvermögen gelangt man zu den Löslichkeiten durch Division mit den äquivalenten Leitvermögen (Λ_∞) dieser Salze bei unendlicher Verdünnung und bei 100°. Der Wert von

---

[1]) Die mittlere Zunahme des Leitvermögens pro Stunde beträgt für *AgCl* 0·96, für *AgSCN* 0·84 und für *AgBr* 0·80 (vergl. die in den Fussnoten [2]), [4]) und [5]) zu Tabelle 2 gegebenen Werte).

[2]) $\frac{dS/S}{T} = \frac{L}{2RT^2}$; *S* bedeutet die molekulare Lösungswärme, deren Werte im folgenden Abschnitt angegeben sind. dS/S ergibt sich in dieser Weise bei 100° zu 2·8% für *AgCl*, 4% für *AgCNS* und 3% für *AgBr*.

[3]) Der Temperaturkoeffizient ist von Herrn A. C. Melcher bei 100° zu 0·88% bestimmt worden. Wird dieser Wert mit den Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit kombiniert, so erhält man für die Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens der gesättigten Lösungen: 3·7% für *AgCl*, 4·9% für *AgSCN* und 4·5% für *AgBr*.

Λ_∞ bei 100° für Silbernitrat ist schon von Herrn A. C. Melcher zu 367 bestimmt worden. Da nun die Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung der drei fraglichen Salze bei 20° sich von dem des Silbernitrats nur um 3—4½ [1]) unterscheiden, und da die Unterschiede in den Beweglichkeiten der verschiedenen Ionen mit Erhöhung der Temperatur abnehmen, erscheint die Annahme berechtigt, dass die Λ_∞-Werte für die drei Salze von dem des Silbernitrats bei 100° um die Hälfte des prozentischen Unterschiedes bei 20° abweichen. Die auf diese Weise berechneten Werte sind: 373 für $AgCl$, 359 für $AgSCN$ und 375 für $AgBr$.

Die mit Hilfe dieser Zahlen abgeleiteten Löslichkeiten bei 100° sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Sie sind angegeben in Grammen und Äquivalenten per Liter. Um die Veränderlichkeit mit der Temperatur zu illustrieren, sind daneben die früher (loc. cit. Seite 602) bei 20° bestimmten Werte und das Verhältnis der Löslichkeiten bei 100 und 20° angegeben. Die prozentischen Fehler in den Löslichkeiten bei 100° sind von derselben Grösse wie die in den Leitfähigkeiten bei 100° (siehe Ende des Abschnittes IV).

Tabelle 4.

Löslichkeiten von Silberchlorid, -rhodanid und -bromid.

Salz	g pro Liter bei 100°.10³	Äquiv. pro Liter bei 100°.10⁶	Äquiv. pro Liter bei 20°.10⁶	Verhältnis
$AgCl$	21·8	153	11·0 *a* [2])	13·8
			10·6 *b*	14·3
$AgSCN$	6·4	39	0·83 *b*	46
$AgBr$	3·7	20	0·54 *a*	35
			0·45 *a*	42

Die Zunahme der Löslichkeit mit Steigerung der Temperatur ist somit viel kleiner beim Silberchlorid als bei den beiden andern Salzen. Es ist nicht ohne Interesse, auf die obigen Ergebnisse die integrierte Form der van 't Hoffschen Gleichung $\ln \frac{S_1}{S_2} = \frac{L}{2R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 . T_1}$ anzuwenden. Da die Bestimmung der Löslichkeit des Bromids und des Rhodanids bei 20° mit grossen Schwierigkeiten verbunden, und deshalb die Sicherheit dieser Werte eine geringere ist, erscheint es am besten, mit Hilfe dieser Gleichung die Löslichkeit bei 20° (S_1) aus der bei 100°

[1]) Siehe Diese Zeitschr. **46**, 596 (1903). Die Werte bei 20° sind: 121·7 für $AgNO_3$, 125·5 für $AgCl$, 127·1 für $AgBr$ und 116·1 für $AgSCN$. Die der drei letztern unterscheiden sich von dem für das Nitrat um + 3·1, + 4·4 und — 4·6%.

[2]) a. Kohlrausch, Diese Zeitschr. **50**, 356 (1905). Die Werte sind mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten von Kohlrausch auf 20° reduziert. b. Böttger, Diese Zeitschr. **46**, 602 (1903).

(S_2) zu berechnen. Die Werte der Lösungswärmen L sind von Thomsen[1]) durch Fällung der Salze bestimmt worden: zu 18550 kal. für das Chlorid, 22400 kal. für das Rhodanid und 20100 kal. für das Bromid. Die auf diesem Wege berechneten Löslichkeiten bei $20^0 . 10^6$ sind: 8·4 für $AgCl$, 0·62 für $AgSCN$ und 0·47 für $AgBr$. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten ist für die beiden letzten so gut, wie man es nur erwarten kann, für das Silberchlorid ist sie aber nicht sehr befriedigend. Es ist jedoch möglich, dass die mit dieser Rechnung verbundene Annahme, dass die Lösungswärme in einem so weiten Temperaturintervall konstant ist, nur angenähert zutrifft.

Aus diesen Versuchen geht weiterhin klar hervor, dass es nicht unbedenklich ist, Niederschläge von Silberchlorid mit heissem Wasser auszuwaschen, wie es in den Büchern von Classen[2]), Fresenius[3]) und Jannasch[4]) angegeben ist. Denn da ein Liter bei 100° gesättigter Lösung 0·0218 g Silberchlorid enthält, so können die Verluste durch Auswaschen mit heissem Wasser recht erheblich werden, wenn recht heisses Wasser genommen, und wenn es hinreichend lange mit dem Silberchlorid in Berührung gelassen wird, so dass sich das Wasser damit sättigen kann. Dies gilt besonders dann, wenn, wie es häufig geschieht, mit unnötig grossen Mengen von Wasser ausgewaschen wird. Beim Silberrhodanid und -bromid sind die Verluste, die dadurch entstehen können, erheblich kleiner, so dass es in diesen Fällen zulässig ist, mit heissem Wasser auszuwaschen, wenn es nicht aus andern Gründen besser zu vermeiden ist.

Die Sicherheit der obigen Daten wird sich noch dadurch wesentlich steigern lassen, dass der Apparat mit einer Vorrichtung versehen wird, durch welche die Bombe im Bade während des Erhitzens langsam bewegt wird. Es ist dann möglich, die Sättigung in viel kürzerer Zeit zu vollziehen und damit eine wichtige Fehlerquelle — die langsame Zersetzung des gelösten Salzes — praktisch vollständig zu eliminieren.

Herrn Prof. A. A. Noyes möchte ich für die erteilten Ratschläge, wie auch besonders dafür, dass er mir die Ausführung dieser Versuche überhaupt ermöglicht hat, meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

---

[1]) Siehe Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2[1], 335. 439.

[2]) Ausgewählte Methoden der analyt. Chemie I, 1.

[3]) Anleitung zur quantit. chemischen Analyse (6. Aufl.) I, 298—299.

[4]) Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse I, 10.

Boston, Research Laborat. of Physical Chemistry, Mass. Inst. of Technology,
Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, am 31. März 1906.

Der Druck in der Kapillarschicht parallel ihrer Oberfläche.

Von

G. Bakker.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Wir setzen voraus, dass die Kapillarschicht eben ist und sich zwischen den homogenen Phasen von Flüssigkeit und Dampf befindet. Betrachten wir ein Säulchen senkrecht zur Oberfläche der Kapillarschicht von beliebiger Höhe, so hat V. A. Julius[1]) gezeigt, dass die Attraktionen der Flüssigkeitsteile, welche neben dem Säulchen gelegen sind, keine Komponente senkrecht zur Oberfläche der Kapillarschicht haben. Da nun der thermische Druck immer senkrecht zur betrachteten Druckfläche gerichtet ist, so sind die Wirkungen der Flüssigkeitsteile neben dem Säulchen untereinander im Gleichgewicht, und hieraus schliesst man leicht, wie ich schon früher tat (und wie sehr oft ohne Beweis angenommen wird), dass der Druck im Innern der Kapillarschicht in einer Richtung senkrecht zu ihrer Oberfläche dem Dampfdruck gleich ist. Das soll auch auf folgende Weise gezeigt werden.

Wählen wir ein rechtwinkliges Achsensystem, die z-Achse senkrecht auf und die y- und x-Achse parallel zu der Oberfläche der Schicht, und haben p_{xx}, p_{yy} und p_{zz} die gewöhnliche Bedeutung, wie in der Elastizitätstheorie, so würde man in analytischer Sprache wie folgt reden:

$$\frac{dp_{xx}}{dx} + \frac{dp_{yy}}{dy} + \frac{dp_{zz}}{dz} = 0,$$

da keine äussern Kräfte berücksichtigt werden. Nun ändern[2]) die Eigenschaften einer ebenen Kapillarschicht sich nicht in einer Richtung parallel ihrer Oberfläche, also:

$$\frac{dp_{xx}}{dx} = 0 \quad \text{und:} \quad \frac{dp_{yy}}{dy} = 0,$$

---

[1]) Koninkl. Akademie van Wetenschappen Amsterdam 1885.

[2]) Selbstverständlich wird vorausgesetzt, dass man im Innern der Kapillarschicht von Punkt zu Punkt in einer Richtung parallel ihrer Oberfläche fortschreitet

und das gibt: $$\frac{dp_{zz}}{dz} = 0$$

oder: $$p_{zz} = \text{Konstante}.$$

Lässt man deshalb das Säulchen in einer der homogenen Phasen enden, so hat man für diese Endfläche:

$$p_{zz} = \text{Dampfdruck}.$$

Wird der Dampfdruck durch p_1 bezeichnet, so ist also:

$$p_{zz} = p_1 = \text{Konstante}.$$

Was den Druck p_2 parallel der Oberfläche der Kapillarschicht anbelangt, so sind die Verhältnisse nicht so einfach. Ich habe in frühern Arbeiten[1]) seinen Mittelwert in Zusammenhang mit der theoretischen Isotherme gebracht und in den Hauptzügen eine Kurve gezeichnet, welche die Abhängigkeit zwischen p_2 und v (den reziproken Wert der Dichte ϱ im betrachteten Punkt) darstellt. Hier soll weiter auf diese Sache eingegangen werden.

Aus Gründen, welche schon früher erwähnt worden sind, nehmen wir als Potentialfunktion der Volumenkräfte:

$$-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r},$$

wo f und λ Grössen sind, welche für eine bestimmte Temperatur Konstanten sind, und sich mit der Temperatur nur wenig ändern. Ist nun V das Potential der Volumenkräfte, und bedeutet dh das Differential einer Strecke senkrecht zur Oberfläche der Kapillarschicht, so hat man für die Kohäsion parallel der Oberfläche:

$$S_2 = \frac{1}{8\pi f}\left\{\left(\frac{dV}{dh}\right)^2 + \frac{V^2}{\lambda^2}\right\}$$

und senkrecht auf der Oberfläche:

$$S_1 = -\frac{1}{8\pi f}\left\{\left(\frac{dV}{dh}\right)^2 - \frac{V^2}{\lambda}\right\}\text{[2])}.$$

Da nun in jeder Richtung der hydrostatische Druck die Differenz zwizwischen dem thermischen Druck θ und der Kohäsion ist:

$$p_1 = \theta + \frac{1}{8\pi f}\left(\frac{dV}{dh}\right)^2 - \frac{V^2}{8\pi f\lambda^2} \tag{1}$$

$$p_2 = \theta - \frac{1}{8\pi f}\left(\frac{dV}{dh}\right)^2 - \frac{V^2}{8\pi f\lambda^2} \tag{2}$$

---

[1]) Diese Zeitschr. **42**, 73 (1902); siehe auch diese Zeitschr. **48**, 36 (1904).

[2]) Koninkl. Akad. van Wetenschappen zu Amsterdam 1899.

und hieraus findet man wieder:

$$p_1 - p_2 = \frac{1}{4\pi f}\left(\frac{dV}{dh}\right)^2. \tag{3}$$

Für jeden Punkt im Innern der Kapillarschicht ist also:

$$p_2 < p_1.$$

Dass in der Nähe der Schmelztemperatur der Körper p_2 beträchtlich hohe **negative** Werte haben kann, habe ich bereits gezeigt[1]). Die Differentiation von (3) gibt:

$$-dp_2 = \frac{1}{2\pi f}\frac{dV}{dh}\frac{d^2V}{dh^2}dh \tag{4}$$

denn p_1 ist eine Konstante.

Nun war[2]):

$$\lambda^2\frac{d^2V}{dh^2} = \mu_1 - \mu, \tag{5}$$

wenn μ das thermodynamische Potential für eine **homogene** Phase bedeutet, und diese Phase dieselbe Dichte hat, wie die Dichte in dem betrachteten Punkt der Kapillarschicht. Der Index bezieht sich auf eine der homogenen Phasen: Flüssigkeit oder Dampf. Durch Substitution des Wertes für $\frac{d^2V}{dh^2}$ in (4) erhält man:

$$-dp_2 = \frac{1}{2\pi f\lambda^2}\frac{dV}{dh}(\mu_1 - \mu)\,dh. \tag{6}$$

Nun gibt es bekanntlich drei Punkte auf der **theoretischen** Isotherme, wo das thermodynamische Potential denselben Wert hat. Es sind die Punkte H, F und K der Fig. 6 in meiner Arbeit: Dicke und Spannung in der Kapillarschicht[3]). Zwischen H und F ist $\mu_1 > \mu$, in F ist $\mu_1 = \mu$, und zwischen F und K ist $\mu_1 < \mu$. Für $\frac{dV}{dh}$ habe ich gezeigt[4]), dass es in der Kapillarschicht immer positiv ist und in einem Punkt der Kapillarschicht, wo die Dichte mit Punkt F der theoretischen Isotherme korrespondiert ein Maximum hat. Gleichung (6) lehrt also, dass für Punkte in der Kapillarschicht zwischen H und F (der Kürze halber sei es mir gestattet, die Punkte im Innern der Kapillarschicht durch den korrespondierenden Punkt der theoretischen Isotherme anzudeuten[5]):

---

[1]) Diese Zeitschr. 51, 356 und 363 (1905).

[2]) Diese Zeitschr. 34, 174 (1900).

[3]) Diese Zeitschr. 51, 359 (1905).

[4]) Diese Zeitschr. 42, 71, Fig. 3 (1902).

[5]) Korrespondieren heisst, dass die Dichten denselben Wert haben.

$$\frac{dp_2}{dh} < 0$$

für den Punkt F:
$$\frac{dp_2}{dh} = 0$$

und zwischen F und K:
$$\frac{dp_2}{dh} > 0.$$

Der Druck p_2 parallel der Oberfläche der Kapillarschicht nimmt deshalb von H bis F ab, hat ein Minimum bei F und nimmt zu von F bis K. Eine Kurve, welche p_2 in seiner Abhängigkeit zu einer Strecke h senkrecht zur Oberfläche der Kapillarschicht darstellt, hat also ihre Tangente in drei Punkten parallel der h-Achse. Die Kurve HWK in Fig. 6[1]), welche p_2 in seiner Abhängigkeit zu $v = \frac{1}{\varrho}$ gibt, war aber noch nicht in Einzelheiten untersucht. Ich will hier nur die beiden Kurven, welche p_2, resp. als Funktion von h und v darstellen, näher diskutieren. Betrachten wir erstens die $p_2 - h$-Kurve.

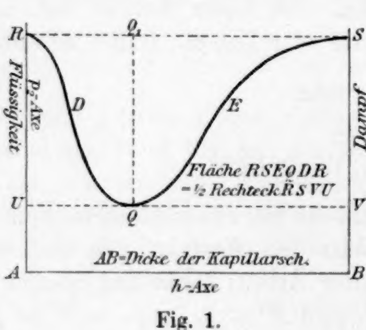


Fig. 1.

In Fig. 1 stellt die Strecke AB die Dicke der Kapillarschicht dar. Links denken wir uns die Flüssigkeit und rechts den Dampf. In A und B fällt der Wert von p_2 mit dem des Dampfdruckes p_1 zusammen. Also: $AR = BS = p_1$. Punkt A korrespondiert mit dem Punkt H der Fig 6[1]). In diesem Punkt ist $\mu = \mu_1$. Deshalb zufolge Gleichung (6) oben:

$$\frac{dp_2}{dh} = 0.$$

Auf ähnliche Weise findet man auch im Punkt B $\frac{dp_2}{dh} = 0$. In R und S sind also die Tangenten unserer Kurve der h-Achse parallel. Ist Q der Punkt, wo p_2 ein Minimum wird, so hat man auch hier eine Tangente parallel der h-Achse. Die Kurve, welche p_2 in ihrer Abhängigkeit von einer Strecke senkrecht auf der Oberfläche der Kapillarschicht darstellt, hat also zwei Wendepunkte und kann durch $RDQES$ dargestellt werden.

Die Oberfläche des Teils $RDQESR$ wird gegeben durch:

[1]) Diese Zeitschr. **51**, 359 (1905).

$$\int_1^2 (p_1 - p_2)\, dh$$

und repräsentiert also somit den Wert der Laplaceschen Kapillarkonstante. Ist p der Druck, welcher mit dem Punkt des labilen Teils der theoretischen Isotherme, wo $\mu = \mu_1$ ist, korrespondiert, so habe ich gefunden [1]):

$$\int_1^2 p_2 dh = ph,$$

wo h die Dicke der Kapillarschicht bedeutet.

Wir haben also:

$$\text{Fläche } RDQESR = (p_1 - p)h. \qquad (7)$$

Für den Punkt im Innern der Kapillarschicht, welcher mit Punkt Q in Fig. 1 oder Punkt W der Fig. 2 unten korrespondiert, war [2]):

$$p = \frac{p_1 + p_2'}{2}, \qquad (8)$$

wo also p den Druck der theoretischen Isotherme im Punkt F (Fig. 2) p_2' den Minimalwert des Druckes parallel der Oberfläche der Kapillarschicht, und p_1 den Dampfdruck darstellt. Nun hat man für die Oberfläche des Rechteckes $RUVSR$ (Fig. 1):

$$(p_1 - p_2')h$$

oder durch Substitution des Wertes, welchen man für p_2' aus (8) findet:

$$\text{Fläche } RUVSR = 2(p_1 - p)h. \qquad (9)$$

Also: Fläche $RDQESR = {}^1/_2$. Rechteck $RUVSR$.

Wenn man die Eigenschaften der theoretischen Isotherme in Zusammenhang mit der Kapillarschicht bringen will, so ist es zweckmässiger, den Druck p_2 (parallel der Oberfläche der Schicht) in seiner Abhängigkeit von $v = \frac{1}{\varrho}$ darzustellen.

Hierzu gehen wir wieder von den zwei Gleichungen (1) und (2) aus. Durch Addition findet man:

$$\frac{p_1 + p_2}{2} = \theta - \frac{V^2}{8\pi f\lambda^2}. \qquad (10)$$

Für die homogene Phase wird $p_1 = p_2$ und $p_1 = \theta - a\varrho^2$, während das Potential V durch $-2a\varrho$ dargestellt wird. Hieraus ersehen wir, dass $2\pi f\lambda^2 = a$ (früher schon auf andere Weise gezeigt).

Bemerkung: Dieser Koeffizient a ist also der Koeffizient des Laplaceschen Ausdruckes für den sogenannten Molekulardruck oder die Grösse a der van der Waalsschen Zustandsgleichung. Da nun

[1]) Diese Zeitschr. **42**, 73 (1902). [2]) Diese Zeitschr. **48**, 33 (1904).

die Volumenelemente aus Gruppen von Molekeln bestehen, ist es klar, dass der Ausdruck für die potentielle Energie der Molekeln nicht durch: $\varepsilon = -a\varrho$ dargestellt werden kann. Dass dieser Ausdruck für die potentielle Energie der Molekeln irrig ist, falls a als eine Konstante betrachtet wird, kann nicht wundernehmen, denn die potentielle Energie zweier Gruppen von Molekeln ist nicht nur eine Funktion des Abstandes, sondern, wenn diese Gruppen nahe aneinander liegen, auch eine Funktion ihrer Bewegungen; a wird also schon deshalb eine Temperaturfunktion, und es ist nicht nötig, die Änderung von a, wie man oft getan hat, als Folge der Molekeländerungen selbst anzusehen. Mit Bezug hierauf hat Reinganum[1]) sehr interessante Untersuchungen angestellt. Wie die Bedeutung der Grösse a sich ändert, wenn man die Betrachtungen von Gauss auf sich bewegende Molekeln ausdehnt, habe ich in meiner Inauguraldissertation gezeigt (1888).

Der thermische Druck ist bei einer bestimmten Temperatur nur eine Funktion der Dichte und kann der Zustandsgleichung für die homogene Phase entnommen werden. Die einfachste Gleichung, welche die Eigenschaften der homogenen Phase nach allen Seiten hin qualitativ genügend beschreibt, ist noch immer die van der Waalssche Gleichung in ihrer einfachen Gestalt, wo b als eine Konstante, und a als eine Temperaturfunktion betrachtet wird. Für θ in (10) schreiben wir deshalb:

$$\theta = \frac{RT}{v-b}.$$

Gleichung (10) wird also:

$$\frac{p_1 + p_2}{2} = \frac{RT}{v-b} - \frac{V^2}{4a}. \qquad (11)$$

Wie schon bemerkt, ist V das Potential der Volumenkräfte und in den Ausdrücken, resp. $\frac{a}{v^2}$ des Molekulardruckes und $-2a\varrho$ des Potentials nach Gauss ist deshalb die Grösse a in beiden Ausdrücken gleich. Gleichung (11) könnte man als die Zustandsgleichung der Punkte im Innern der Kapillarschicht betrachten. Drücken wir V durch v[2]) aus, und bemerken wir, dass für eine bestimmte Temperatur p_1 (der Dampfdruck) eine Konstante ist, so haben wir also eine Beziehung

---

[1]) Drud. Ann. **6**, 533ff. (1901).

[2]) v bedeutet hier den reziproken Wert der Dichte im betrachteten Punkt. Also $v = \frac{1}{\varrho}$.

zwischen p_2 und v, welche wir der Kürze halber die Zustandsgleichung der Kapillarschicht nennen.

Zwischen dem thermischen Druck θ, dem Potential V der Volumenkräfte und der Dichte ϱ besteht die Beziehung[1]):

$$d\theta = -\varrho dV,$$

oder: $$dV = -v d\theta = -v d\frac{RT}{v-b} = -RTv d\frac{1}{v-b}.$$

Durch Integration findet man für einen Punkt der Kapillarschicht leicht:

$$V - V_1 = RT \log\frac{v-b}{v_1-b} - RTb\left(\frac{1}{v-b} - \frac{1}{v_1-b}\right), \quad (12)$$

wo der Index sich auf die homogene flüssige Phase bezieht. Weiter ist $V_1 = -2a\varrho_1 = -\frac{2a}{v_1}\cdot$ Durch Substitution in (11) also:

$$\frac{p_1+p_2}{2} = \frac{RT}{v-b} - \frac{1}{4a}\left\{RT\log\frac{v-b}{v_1-b} + RTb\frac{v-v_1}{(v-b)(v_1-b)} - \frac{2a}{v_1}\right\}^2 \quad (13)$$

Für $v = v_1$ und $p_1 = p_2$ erhält man unmittelbar:

$$p_1 = \frac{RT}{v_1-b} - \frac{1}{4a}\cdot\frac{4a^2}{v_1^2} = \frac{RT}{v_1-b} - \frac{a}{v_1^2}.$$

Für $v = v_2$ und $p_1 = p_2$:

$$p_1 = \frac{RT}{v_2-b} - \frac{1}{4a}\left\{RT\log\frac{v_2-b}{v_1-b} + \frac{RTv_1}{v_1-b} - \frac{RTv_2}{v_2-b} - \frac{2a}{v_1}\right\}^2.$$

Nun ist bekanntlich:

$$RT\log\frac{v_2-b}{v_1-b} = a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right) + p_1(v_2 - v_1)\,^{2)}.$$

Ersetzen wir weiter:

$$\frac{RTv_1}{v_1-b} \text{ durch: } p_1 v_1 + \frac{a}{v_1}$$

und: $$\frac{RTv_2}{v_2-b} \text{ durch: } p_1 v_2 + \frac{a}{v_2},$$

so transformieren wir (13) leicht in:

$$p_1 = \frac{RT}{v_2-b} - \frac{a}{v_2^2}.$$

---

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 448 (1894) und **28**, 712 (1899).

[2]) van der Waals, Kontinuität usw. I, 137. Wenn eine Flüssigkeit als Flüssigkeitselemente verdampfte, so wäre $RT\log\frac{v_2-b}{v_1-b}$ die Verdampfungswärme und $a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)$ die innere Verdampfungswärme.

Wenn wir also qualitativ die homogenen Phasen durch die Gleichung:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

darstellen können, so haben wir, um die Zustände in den verschiedenen Punkten der Kapillarschicht zu beschreiben, die zwei Gleichungen:

$p_1 =$ konstant und Gleichung (13)

nötig. Selbstverständlich können wir diese Betrachtungen wiederholen unter Benutzung der von Kamerlingh Onnes, van Laar, Reinganum, Jaeger und Boltzmann vervollständigten Zustandsgleichungen. Hauptsache war aber, hier keine detaillierten Berechnungen zu machen, sondern die Grössen, welche die homogene Phase beschreiben, in Zusammenhang mit den Zuständen im Innern der Kapillarschicht zu bringen[1]). Will man diesen Zusammenhang zeigen, ohne spezifische Form der Zustandsgleichung für die homogene Phase, so kann man in (11) das Potential V ersetzen durch:

$$V = -\int_1 \frac{d\theta}{\varrho} - 2a\varrho_1,$$

wo der Index sich auf die homogene flüssige Phase bezieht, denn:

$d\theta = -\varrho dV$ (siehe oben).

Die zwei Zustandsgleichungen der Kapillarschicht werden also in ihrer allgemeinen Gestalt:

$$p_1 = \text{Konstans} = \text{Dampfdruck} \tag{14}$$

und:

$$\frac{p_1 + p_2}{2} = \theta - \frac{1}{4a}\left\{\int_1 \frac{d\theta}{\varrho} + 2a\varrho_1\right\}^2. \tag{15}$$

Die Zustände können also vollständig durch den thermischen Druck beschrieben werden. Gleichung (14) gilt für eine Richtung senkrecht zur Oberfläche der Kapillarschicht, während (15) sich auf eine Richtung parallel ihrer Oberfläche bezieht. Früher[2]) fand ich für die Kapillarkonstante (in derselben Weise durch den thermischen Druck ausgedrückt):

$$H = -\frac{\lambda}{\sqrt{a}}\int_1^2 \sqrt{\theta_1 - \theta + \varrho_1\int_1 \frac{d\theta}{\varrho} + \frac{1}{4a}\left\{\int_1 \frac{d\theta}{\varrho}\right\}^2}\,\frac{d\theta}{\varrho}. \tag{16}$$

Diese Gleichung lässt sich leicht mit Hilfe von Gleichung (15) umgestalten in:

---

[1]) Übrigens sind die neuen Zustandsgleichungen noch zu wenig geprüft worden.

[2]) Diese Zeitschr. **48**, 30 (1904).

$$H = -\frac{\lambda}{\sqrt{a}} \int_1^2 \sqrt{\frac{p_1 - p_2}{2}} \, \frac{d\theta}{\varrho} . \tag{16a}$$

Gleichung (13) ist zur Diskussion wenig geeignet. Wir gehen darum unmittelbar von (6) aus:

$$dp_2 = \frac{1}{a} (\mu - \mu_1) dV, \tag{6}$$

denn:

$$2\pi f \lambda^2 = a .$$

Weiter war: $d\theta = -\varrho dV$ oder: $dV = -v d\theta$;

deshalb:

$$\frac{d p_2}{dv} = \frac{v}{a} \frac{d\theta}{dv} (\mu_1 - \mu). \tag{17a}$$

In der van der Waalsschen Zustandsgleichung ist:

$$\theta = \frac{RT}{v - b};$$

also:

$$\frac{d p_2}{dv} = \frac{v}{a} \frac{RT}{(v - b)^2} (\mu - \mu_1). \tag{17b}$$

Für die Endflächen der Kapillarschicht, welche mit den Punkten H und K der theoretischen und empirischen Isotherme (Fig. 2 unten)

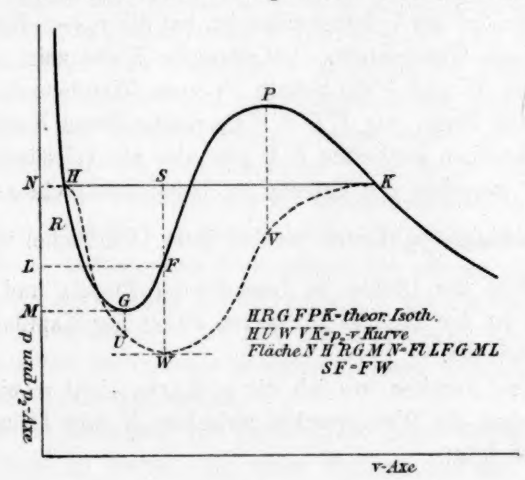


Fig. 2.

korrespondieren, ist $\mu = \mu_1$, und also:

$$\frac{dp_2}{dv} = 0 .$$

Ebenso im Punkt der Kapillarschicht, der mit F (Fig. 2) korrespondiert,

ist wieder:
$$\frac{dp_2}{dv} = 0.$$

In den Punkten H, W und K der p_2-Kurve (p_2 als Funktion von $v = \frac{1}{\varrho}$ betrachtet) ist deshalb die Tangente der v-Achse parallel. Weiter hat $\frac{dp_2}{dv}$ dasselbe Zeichen wie $\mu - \mu_1$. Der Druck p_2 (parallel der Oberfläche der Kapillarschicht) nimmt also zwischen H und W ab, um zwischen W und K grösser zu werden. Durch Differentiation findet man aus (17b):

$$\frac{d^2p_2}{dv^2} = \frac{v^2}{a} \frac{RT}{(v-b)^2} \frac{dp}{dv} + \frac{RT}{a(v-b)^2} \frac{v+b}{v-b} (\mu_1 - \mu). \tag{18}$$

Für die Punkte im Innern der Kapillarschicht, wo die Dichten mit den Punkten G und P (Fig. 2) der theoretischen Isotherme korrespondieren, gibt (18) also:

$$\frac{d^2p_2}{dv^2} = \frac{RT(v+b)}{a(v-b)^3}(\mu_1 - \mu). \tag{19}$$

Im Punkt U unterhalb G ist: $\mu_1 - \mu > 0$, und die p_2—v-Kurve kehrt also ihre konvexe Seite nach der Volumenachse. Da bei H die Tangente parallel zur Volumenachse ist, hat die p_2—v-Kurve zwischen H und U einen Wendepunkt. Auf ähnliche Weise zeigt man, dass sie auch zwischen W und V (unterhalb P) einen Wendepunkt hat, so dass die Kurve eine Form, wie $HUWVK$ erhält. Diese Kurve zusammen mit der empirischen Isotherme HK gibt also ein vollständiges Bild der Abhängigkeit zwischen den Grössen p_1 (Druck senkrecht zur Oberfläche der Kapillarschicht), p_2 (Druck parallel ihrer Oberfläche) und $v = \frac{1}{\varrho} =$ reziproker Wert der Dichte im betrachteten Punkt, und durch diese drei Grössen ist der Zustand für jeden Punkt der Kapillarschicht vollständig beschrieben.

In frühern Arbeiten, wo ich die p_2-Kurve nicht so eingehend studiert hatte, sind die Wendepunkte zwischen H und U und W und V nicht berücksichtigt.

Die Beeinflussbarkeit der Diffusion in Gallerten.

Von

H. Bechhold und J. Ziegler.

Der gesamte Stoffaustausch im Organismus, soweit er nicht durch Strömungen veranlasst wird, erfolgt durch Diffusion; diese Diffusion findet statt in kolloidalen Medien von verschiedenstem Charakter und verschiedenster Durchlässigkeit. Sehen wir von solchen Organen ab, die durch nervöse Prozesse beeinflusst werden, so betrachtet man vielfach in chemischen Kreisen das bestimmte kolloidale Medium als etwas gegebenes, in seiner Durchlässigkeit unveränderliches.

Nach diesen Vorstellungen sind der diffundierende Stoff sowohl, wie das kolloidale Medium unabhängig voneinander und ohne gegenseitigen Einfluss, so wenig, wie Wasser, das durch eine Glasröhre fliesst, die Röhre verengert oder erweitert. — Wir aber gingen mit Rücksicht auf viele physiologische Erfahrungen[1]) von der Voraussetzung aus, dass das kolloidale Medium in seiner Durchlässigkeit beeinflussbar und veränderlich sei, dass diese Beeinflussung sowohl den diffundierenden Stoffen selbst, als auch dritten Stoffen zuzuschreiben sei, die scheinbar keine Rolle spielen. Wenn nach dieser unserer Vorstellung eine Chlornatriumlösung rascher in Gelatinegallerte diffundiert als eine Natriumsulfatlösung, so ist dies nicht nur der grössern Diffusionsgeschwindigkeit der erstern zuzuschreiben, sondern auch der Einwirkung des Chlornatriums auf die Gallerte, infolge deren letztere durchlässiger wird, und der Einwirkung des Natriumsulfats, die umgekehrt die Gallerte in einen Zustand versetzt, in dem sie einen grössern Widerstand ausübt.

Eine gewisse Handhabe für Versuche in dieser Richtung schienen uns solche Stoffe zu bieten, die einen Einfluss auf den Erstarrungspunkt von Gelatine und Agar besitzen. Falls unsere Voraussetzung richtig war, hatte es eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass Substanzen, welche den Erstarrungspunkt von Gelatine erhöhen, diffu-

[1]) Vergl. Hofmeisters Arbeiten über Quellung von Gelatine und über Ausflockung: Archiv f. experimentelle Pharmakologie **25, 27** und **28**. — Höber, Physikalische Chemie der Zelle und Gewebe.

sionshindernd, solche aber, die ihn erniedrigen, diffusionsfördernd wirken würden. Es sei schon hier bemerkt, dass sich diese Annahme über den engen Zusammenhang von Schmelzpunkt und Durchlässigkeit nur in beschränktem Mass als zutreffend erwies. — Wir wählten als kolloidales Medium die tierische Gelatine und das pflanzliche Agar, in einzelnen Versuchen unter Zusatz von Eieralbumin. Als diffundierende Substanz nahmen wir Elektrolyte und Farbstoffe.

Es wäre natürlich ein erstrebenswertes Ziel gewesen, unter den verschiedenen von uns gegebenen Bedingungen Diffusionskoeffizienten zu bestimmen; leider aber erwies sich die Durchführung als unmöglich. Die titrimetrische Bestimmung der eindiffundierten Salze bei Gegenwart von Kolloiden ist unseres Erachtens mit prinzipiellen Fehlern verknüpft, da die Reaktionen nicht in der prompten Weise zu Ende gehen wie in wässerigen Lösungen; die gewichtsanalytische Bestimmung aber wäre wegen der mannigfaltigen Fehlerquellen eine übermässig schwierige gewesen, ohne dass sehr sichere Resultate davon zu erwarten waren. — Alle frühern Arbeiten dieser Richtung geben dafür einen Beleg.

Unter diesen Umständen hielten wir es für geraten, den Diffusionsweg zu bestimmen[1]).

Wir machten die meisten Versuche mit Chlornatrium und Jodnatrium, das den Schmelzpunkt von Gelatine erniedrigt, sowie Natriumsulfat, das ihn erhöht. Als Nichtelektrolyte brachten wir in Anwenwendung Traubenzucker und Glycerin, die den Erstarrungspunkt der Gelatine etwas erhöhen, sowie Alkohol und Harnstoff, die ihn erniedrigen. Für Agar war der Einfluss dieser Stoffe noch nicht unter-

---

[1]) An und für sich ist schon kaum zu zweifeln, dass ein Stoff, der den grössern Diffusionsweg zurücklegt, auch in grösserer Menge eindringt; die dieser Annahme früher entgegenstehenden experimentellen Ergebnisse dürften hauptsächlich der Ungenauigkeit infolge der vorher erwähnten grossen Zahl von Fehlerquellen zuzuschreiben sein; gehört doch die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten bereits unter einfachen Bedingungen zu den schwierigsten experimentellen Aufgaben. — Übrigens bestätigen gerade die letzten experimentellen Ergebnisse von Kurt Meyer (Hoffmeisters Beiträge zur chem. Physiol. und Pathologie **7**, 393ff.) und von Peter Nell (Drud. Ann. **18**, 323ff. 1905), dass dem grössern Diffusionsweg auch der höhere Diffusionskoeffizient entspricht. — Es sei hier erwähnt, dass Nell sich in der genannten Arbeit auch mit den „Liesegangschen Ringen“ beschäftigt, die ja ebenfalls das Resultat von Diffusionserscheinungen sind. Herrn Nell scheint es unbekannt geblieben zu sein, dass bereits vor Einreichung seiner Publikation der eine von uns (Bechhold) eine ausführliche Studie über diese Ringe veröffentlichte (Diese Zeitschr. **52**, 185—199. 1905), in welcher er die Bedingungen klar legte, welche zum Zustandekommen derselben erforderlich sind.

sucht, wir sahen uns deshalb veranlasst, auch Schmelzpunktsbestimmungen mit Agar und Zusätzen auszuführen und die von Gelatine zu wiederholen. Dabei zeigte sich, dass sich Agar und Gelatine nicht analog verhalten. Wie Tabelle 8 bis 10 erweisen, setzten Traubenzucker, Glycerin (im Gegensatz zu Gelatine), ebenso Alkohol und Harnstoff den Schmelzpunkt des Agars herab, $NaCl$ (im Gegensatz zu Gelatine) und Na_2SO_4 erhöhen ihn, NaJ setzt ihn herab.

Um den eigenen Einfluss der Elektrolyte $NaCl$ und Na_2SO_4 auf Gelatine und Agar zu erweisen, benutzten wir zur Bestimmung des Diffusionsweges anfangs den Farbstoff Methylenblau und später den Saft der roten Rübe. Die Gründe, warum wir auf diesen etwas ausgefallenen Farbstoff kamen, sind Seite 108 angegeben. In einem Falle haben wir auch das schwer diffusible Azolitmin (aus Lackmus) benutzt.

Methodik der Versuche.

Herstellung der Gallerten.

Wir dialysieren ein bestimmtes Quantum reiner Speisegelatine unter Zusatz von einigen Körnchen Kampfer, um Schimmelbildung zu vermeiden, zwei Tage in fliessendes Wasser. Nun schmelzen wir die Gelatine, setzen eine Spur Natronlauge bis zu neutraler Reaktion zu und füllen mit Wasser auf, bzw. dampfen im Wasserbade ein, bis wir eine 20%ige Gelatine haben. Dann kochen wir ca. eine Stunde auf dem Wasserbade und verschliessen den mit der Masse gefüllten Kolben mit steriler Watte[1]).

Die 20%ige Gelatine dient uns als Ausgangsmaterial. In gleicher Weise wurde mit Agar verfahren, nur bestand hier das Ausgangsmaterial aus 8%iger Agargallerte.

Farbstoffversuche.

Bei diesen Versuchen wurde Gelatine, bzw. Agar, sowie die Aussenflüssigkeit mit 1-mol. $NaCl$, 2-mol. Na_2SO_4, 1-mol. NaJ, Traubenzucker, Glycerin usw. versetzt, und es sollte ein Farbstoff der Aussenflüssigkeit eindiffundieren, um zu erweisen, welchen Einfluss die genannten Elektrolyte und Nichtelektrolyte auf die Durchlässigkeit der Gelatine haben. — Trotz der grossen Zahl der im Handel befindlichen Farbstoffe war die Wahl nicht ganz leicht: er musste 1. relativ leicht diffundieren, 2. rein sein (d. h. keine von der Fabrikation herrührende Verunreini-

[1]) Wo es uns darauf ankam, Gelatine möglichst Cl-frei zu erhalten, wurde nach der Neutralisation noch einmal einen Tag lang in destilliertem Wasser dialysiert.

gungen störender Elektrolyte haben), 3. kein erhebliches Anfärbevermögen für Gelatine und Agar besitzen, um nicht bei der Eindiffusion der Lösung entzogen zu werden, und 4. durch die Elektrolyte nicht ausgesalzen werden.

Das zunächst verwendete Methylenblau genügt diesen Ansprüchen nicht in allen Punkten. Durch die Gattin des einen von uns kamen wir auf die Verwendung des Saftes der roten Rübe, die allen Anforderungen entspricht und auch als Indikator gute Dienste leistet: Säuren färben ihn rot, Alkalien gelb. Wir stellen die Farblösung in folgender Weise her: mehrere mittelgrosse Rüben werden geschält, in Scheiben zerschnitten mit $1/2$ Liter Wasser übergossen, gekocht und dabei das Wasser bis auf $1/4$ Liter eingedunstet und filtriert.

Die Imprägniermethode zur Bestimmung des Diffusionsweges von Elektrolyten.

Wir versetzten die Gallerte, in welche wir beispielsweise $NaCl$ eindiffundieren lassen, mit einer minimalen Menge $AgNO_3$, und jene, in welche wir Na_2SO_4 eindiffundieren lassen, mit einer ganz geringen Menge $BaCl_2$. Es wird also das eindiffundierende Cl mit dem geringen $AgNO_3$-Gehalte der Gelatine einen leichten Schleier, bestehend aus $AgCl$, und ebenso das SO_4 einen solchen aus $BaSO_4$ bilden. Natürlich darf diese Beimengung nur eine geringfügige sein, um keine Fehlerquelle in den Versuch einzuführen.

Nun könnte gegen unsere Imprägniermethode folgendes eingewendet werden: Der Diffusionsweg in der imprägnierten 20%igen Gelatine ist gerade so gross, wie in der imprägnierten 5%igen, nur seht ihr es nach euerer Methode nicht. Ein Niederschlag scheidet sich in Gallerte viel weniger leicht aus als in reinem Wasser[1]), und zwar umso schwieriger, je konzentrierter die Gallerte ist; folglich wird beispielsweise in der 5%igen Gelatine die Trübung (nach der Imprägniermethode) nahezu anzeigen, wieweit das Cl-, bzw. SO_4-Ion wirklich diffundiert ist; in der 20%igen Gelatine ist das Cl-, bzw. SO_4-Ion ebenso weit diffundiert, aber es hat sich infolge des höhern Gelatinegehalts in den untern Teilen kein $AgCl$, bzw. $BaSO_4$ ausgeschieden. Und es könnte der Einwand gemacht werden, dass unsere in den weitern Versuchen angewendeten Zusätze zu den Gallerten den Diffusionsweg nicht vergrössern, bzw. vermindern, sondern nur die Ausscheidungsmöglichkeit für unsern Indikator.

[1]) Vergl. diese Zeitschr. 52, 189 und 190 (1905).

Wenn jedoch die Gelatine bereits mit $AgCl$, bzw. $BaSO_4$ gesättigt ist und Keime enthält, dann muss neu hinzukommendes $AgCl$, bzw. $BaSO_4$ unbedingt ausfallen. Wir versetzen also die Gallerte mit einigen Tropfen $NaCl$ und geringen Mengen $AgNO_3$ im Überschuss (bzw. Na_2SO_4 und $BaCl_2$) — es muss so viel genommen werden, dass die Gallerte gerade eine leichte Trübung zeigt —, und wir erkennen dann den Diffusionsweg durch die Zunahme der Trübung.

Die auf 5 cm Höhe mit solcher Gallerte gefüllten Reagensgläser wurden je in ein Glas mit 40 ccm Diffusionsflüssigkeit gestellt.

Die Durchführung eines Versuches gestaltet sich z. B. folgendermassen: Wir wählen 20%ige Gelatine mit einem Gehalte von 1-mol. Traubenzucker, in welche wir eine Lösung von 1-mol. $NaCl$ diffundieren lassen wollen. Dazu lösen wir in 5 ccm Wasser 1·98 g Traubenzucker und setzen vier Tropfen einer Lösung von 1-mol. $AgNO_3$ zu. Nun geben wir 5 ccm 40%ige Gelatine hinzu und mischen im Wasserbade bei 45°, nachdem wir dem Ganzen noch zwei Tropfen 1-mol. $NaCl$-Lösung beigefügt haben (Imprägnierung). Nach der Mischung warten wir so lange, bis alle Luftblasen in die Höhe gestiegen sind[1]. Hierauf entnehmen wir aus der homogenen, ganz leicht durch die Imprägnierung getrübten Gallerte mittels Pipette ein Quantum heraus und füllen damit ein gewöhnliches Reagensglas auf 5 cm Höhe auf. Nach dem Erstarren stellen wir es in ein Glas mit 40 ccm Flüssigkeit, die einem Gehalte von 1-mol. $NaCl$ und 1-mol. Traubenzucker entspricht. Nach einiger Zeit erkennt man an der verstärkten Trübung sehr scharf den Diffusionsweg des $NaCl$. In gleicher Weise verfahren wir bei der Diffusion von Na_2SO_4, nur benutzen wir hier zur Imprägnierung 2-mol. $BaCl_2$ vier bis fünf Tropfen, 2-mol. Na_2SO_4 zwei Tropfen.

Bemerkt sei schliesslich, dass alle Vergleichsversuche gleichzeitig ausgeführt werden, dass namentlich die zur Verwendung gelangte Gelatine nach dem ersten Aufkochen und Sterilisieren möglichst auf einmal in der für die jeweiligen Versuche notwendigen Masse neuerdings bei gelinder Wärme verflüssigt wird, da die Gelatine beim öftern Kochen mehr und mehr die Fähigkeit zu erstarren einbüsst.

Bei der Agargallerte ist ein kleiner Kunstgriff nötig, damit die Gallerte an der Glaswand haftet, und nicht durch Eindringen von Diffusionsflüssigkeit zwischen Glaswand und Agar die Resultate beeinträchtigt werden. Wir stellen uns in Anlehnung an einen Vorschlag

[1]) Blasen in der Gallerte erwiesen sich als nicht unwesentliche Diffusionshindernisse.

von Ostwald[1]) eine 10%ige Gelatine mit einem Gehalt von 3% Kaliumbichromat her, füllen die zur Aufnahme der Agargallerte bestimmten Reagensröhrchen damit an, lassen sofort wieder auslaufen und setzen diese Röhrchen mehrere Stunden dem Tageslichte aus. Dadurch wird die Chromgelatine wasserunlöslich, und der Agar haftet, nachdem durch längeres Einlegen der Reagensröhrchen in Wasser noch die Salze möglichst ausgelaugt waren, vorzüglich an dieser so präparierten Glaswand.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von Gelatine und Agargallerten.

Die Kenntnis von der Veränderung des Schmelz- und Erstarrungspunktes von Gelatine durch verschiedene Salze und Nichtelektrolyte verdanken wir besonders Pauli[2]), der zu seinen Bestimmungen einen Apparat in der Art des Beckmannschen zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung benutzte. Als Schmelzpunkt galt die Temperatur, bei welcher die dem Thermometer unmittelbar angrenzende Schicht schmilzt. Wir haben für unsere Zwecke ein Verfahren ausgebildet und verbessert, das sich an eine Methode anlehnt, die unlängst M. Wendriner[3]) für die Bestimmung des Schmelzpunktes von Pech, Asphalt und ähnlichen Stoffen angegeben hat[4]).

Wir füllen ein zylindrisches Becherglas mit Wasser und bedecken es mit einer Ebonitplatte, die zentral mit einem Loche von 2·5 cm Durchmesser und seitlich mit einer etwas kleinern Öffnung versehen ist. In das zentrale Loch passt ein Reagensglas, das als Luftbad dient, in dieses ragt ein zweites Glasröhrchen von 14 cm Länge und 8 mm lichter Weite, das unten mit einem leicht verschiebbaren Korkstopfen versehen ist. Letzteres Röhrchen dient dem eigentlichen Schmelzzwecke. Wir geben mittels Pipette so viel von der zu untersuchenden, verflüssigten Gallerte in das Schmelzröhrchen, dass eine Höhe von 30 mm erreicht wird, und stellen durch Nachschieben des Korkpfropfens die Gallerte so ein, dass sie, wenn das Ganze im Wasserbade adjustiert ist, mit ihrem obern Rande in der Mitte des Bades sich befindet. Diesen Punkt bezeichnen wir mit einer Marke. Nun lassen wir die Gallerte erstarren. Die erstarrte Gallerte belasten wir mit 5 g Quecksilber. Die Tempe-

---

[1]) Siehe Voigtländer, Diese Zeitschr. **3**, 329 [1889).

[2]) Pauli und Rona, Hofmeisters Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie **2**, 1 ff.

[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie **16**, 622 (1905).

[4]) Unser Apparat ist zu beziehen bei der Firma C. Gerhard, Lager chemischer Utensilien, Bonn.

ratur, bei welcher das Quecksilber die Gallerte durchbricht, bezeichnen wir als den Schmelzpunkt der Gallerte. Durch die seitliche Öffnung des Ebonitdeckels wird ein Thermometer in das Wasserbad gebracht. Ein zweites Thermometer wird in das Schmelzröhrchen geführt. Das konische Ende des Thermometers taucht in die Quecksilberschicht ein, ohne jedoch die Gallerte zu berühren.

Durch einen Vorversuch wird annähernd bestimmt, bei welcher Temperatur die Gelatine- oder Agarprobe schmilzt. Dann wird für den Hauptversuch das Wasserbad ca. 10° höher als der wahrscheinliche Schmelzpunkt erwärmt und das adjustierte Luftbad mit Schmelzröhrchen in das Wasserbad eingehängt. (Es sei hier bemerkt, dass auf folgendes Bedacht genommen werden muss: 1. auf möglichst gleichmässige Zimmertemperatur — wir hielten sie bei den Gelatineversuchen auf 10° —; 2. gleiche Zeiten seit der Erstarrung der Gelatine oder des Agars; 3. gleiche Anfangstemperatur der erstarrten Gallerte und des Luftbades; 4. gleiches Volumen der zu schmelzenden Gallerte; 5. gleiche Quecksilberbelastung und 6. möglichst gleiche Zeitdauer des Versuches. Angenommen, wir wollen den Schmelzpunkt von 10 % Gelatine bestimmen und haben durch den Vorversuch gefunden, dass diese bei ca. 32° zu schmelzen beginnt, so erwärmen wir das Wasserbad zunächst auf 42° und halten diese Temperatur durch eine Mikroflamme konstant. Nun hängen wir den entsprechend beschickten Schmelzapparat in das Wasserbad ein und beobachten das Steigen des Thermometers, das in das Quecksilber taucht.

Da es fast unmöglich ist, den Quecksilberfaden des Thermometers und die Quecksilberbelastung der Gallerte gleichzeitig im Auge zu behalten, haben wir für die sichere Beobachtung des Thermometers ein akustisches Mittel verwandt. Wir stellen in unserer Nähe ein Metronom auf (der rasche, laut hörbare Pendelschlag einer im Zimmer befindlichen Uhr tut die gleichen Dienste), das beispielsweise 100 Schläge in der Minute macht, und verfolgen ca. 5° unter dem erwarteten Schmelzpunkte von Grad zu Grad die Anzahl Schläge des Metronoms. Finden wir z. B. von 27—28° 50 Schläge, von 28—29° 56 Schläge, von 29—30° 58 Schläge, so genügt jeweils ein Blick, um die Schläge des Metronoms mit den einzelnen steigenden Graden des Thermometers in Übereinstimmung zu bringen. Von 30—31° finden wir 60 Metronomschläge; nun blicken wir auf die Quecksilberbelastung der Gallerte und zählen im Stillen die Schläge. In dem Momente, wo wir 40 zählen, bricht die Quecksilberbelastung durch die verflüssigte Gallerte, wir haben also 31° und $^{40}/_{60}$, das ist 31·66° als Schmelzpunkt gefunden.

Für solche Gallerten gibt es keine absoluten Schmelzpunkte, wie für Kristalle. Sicher jedoch ist, dass unter gleichen Voraussetzungen nahezu völlig übereinstimmende Resultate zustande kommen, die einen guten Vergleich unter sich zulassen.

Diffusion von Rotrübensaft.

a. Bei Gegenwart von Elektrolyten.

Der Diffusionsweg (D.-Weg) ist in Millimetern angegeben.

Tabelle 1.

Zusatz	D.-Weg Gelatine 5% $t = 6^0$	∂	D.-W. 10% $t = 7{\cdot}5^0$	∂	D.-W. 20% $t = 6^0$	∂	Zu- oder Abnahme in 20% gegenüber 5% Gelatine
0	11·5 mm	0	10 mm	0	7 mm	0	0
1-mol. *NaCl*	12	+ 0·5	11	+ 1	7·5	+ 0·5	0
1-mol. *NaJ*	12·5	+ 1	13	+ 3	7	0	− 1
2-mol. Na_2SO_4	9	− 2·5	9	− 1	*	—	

Diffusionszeit 24 Stunden * Gelatine durch teilweises Auskristallisieren des Na_2SO_4 zerstört

Zusatz	D.-Weg Gelatine 5%	∂	D.-W. 10%	∂	D.-W. 20%	∂	Zu- oder Abnahme
0	19·5	0			12·0	0	0
1-mol. *NaCl*	19·5	0			12·0	0	0
1-mol. *NaJ*	20·5	+ 1			12·0	0	− 1
2-mol. Na_2SO_4	16·0	− 2·5			*	—	

Diffusionszeit 72 Stunden * Gelatine durch teilweises Auskristallisieren des Na_2SO_4 zerstört

Tabelle 2.

Zusatz	D.-Weg Agar 1% $t = 6^0$	∂	D.-W. 2% $t = 7{\cdot}5^0$	∂	D.-W. 4% $t = 6^0$	∂	Zu- oder Abnahme in 4% gegenüber 1% Agar
0	13·0 mm	0	15·0	0	11·0	0	0
1-mol. *NaCl*	13·0	0	14·0	− 1	11·5	+ 0·5	+ 0·5
1-mol. *NaJ*	13·0	0	16·0	+ 1	11·0	0	0
2-mol. Na_2SO_4	10·0	− 3	13	− 2	9·0	− 2	+ 1

Diffusionszeit 24 Stunden

Zusatz	D.-Weg Agar 1%	∂	D.-W. 2%	∂	D.-W. 4%	∂	Zu- oder Abnahme
0	21·0	0			19·0	0	0
1-mol. *NaCl*	20·5	− 0·5			18·5	− 0·5	0
1-mol. *NaJ*	21	0			19·5	+ 0·5	+ 0·5
2-mol. Na_2SO_4	18·0	− 3			16·0	− 3	0

Die Reihe mit 10% Gelatine und 2% Agar darf nicht mit den übrigen Reihen verglichen werden, da eine Temperaturdifferenz von + 1·5° herrschte, und nicht Gallerten von gleicher Abstammung benutzt wurden.

b. Bei Gegenwart von Nichtelektrolyten.

Tabelle 3.

Zusatz	D.-Weg Gelatine 5% $t = 6^0$	δ	D.-W. 10% $t = 7.5^0$	δ	D.-W. 20% $t = 6^0$	δ	Zu- oder Abnahme in 20% gegenüber 5% Gelatine
0	11.5 mm	0	12.0	0	7.0	0	0
1-mol. Traubenzucker	8.0	−3.5	10.0	−2	6.0	−1	+2.5
$^2/_1$-mol. Glycerin	9.0	−2.5	9.0	−3	6.0	−1	+1.5
$^2/_1$-mol. Alkohol	9.5	−2	10.5	−1.5	6.0	−1	+1
1-mol. Harnstoff	11.0	−0.5	12.5	+0.5	8.0	+1	+1.5
Diffusionszeit 24 Stunden							
0	19.5	0			12.0	0	0
1-mol. Traubenzucker	15.0	−4.5			10.0	−2	+2.5
$^2/_1$-mol. Glycerin	15.5	−4			10.0	−2	+2
$^2/_1$-mol. Alkohol	16.0	−3.5			10.5	−1.5	+2
1-mol. Harnstoff	20.0	+0.5			13.0	+1	+0.5
Diffusionszeit 72 Stunden							

Tabelle 4.

Zusatz	D.-Weg Agar 1% $t = 6^0$	δ	D.-W. 2% $t = 7.5^0$	δ	D.-W. 4% $t = 6^0$	δ	
0	13.0 mm	0	12.0	0	11.0	0	0
1-mol. Traubenzucker	10.0	−3.0	8.0	−4.0	8.0	−3	0
$^2/_1$-mol. Glycerin	11.0	−2.0	10.0	−2.0	8.5	−2.5	−0.5
$^2/_1$-mol. Alkohol	11.0	−2.0	9.0	+1.0	9.0	−2.0	0
1-mol. Harnstoff	12.0	−1.0	12.0	0	12.0	+1	+2
Diffusionszeit 24 Stunden							
0	21.0	0			19	0	0
1-mol. Traubenzucker	16.0	−5			14	−5	0
$^2/_1$-mol. Glycerin	17.0	−4			15	−4	0
$^2/_1$-mol. Alkohol	18	−3			15.5	−3.5	−0.5
1-mol. Harnstoff	22	+1			20	+1	0
Diffusionszeit 72 Stunden							

Die Reihe mit 10% Gelatine und 2% Agar ist aus gleichem Grund, wie vorher erwähnt, mit den übrigen Reihen nicht zu vergleichen.

Durch diese Tabellen wird zunächst von neuem bestätigt, dass das kolloidale Medium, Gelatine, wie Agar, den Diffusionsweg von Elektrolyten und Nichtelektrolyten ganz erheblich vermindert. Man vergleiche zu dem Zwecke in Tabelle 1—7 die Diffusionswege in 5% Gelatine mit denen in 20%, sowie die in 1% Agar mit denen in 4%, sie sind sämtlich, zuweilen bis um 60%, grösser.

Tabelle 5.

Diffusion von Methylenblau (1:1000) bei Gegenwart von Nichtelektrolyten.

Zusatz	D.-Weg Gelatine 5% $t = 8^0$	∂	D.-W. 20% $t = 8^0$	∂	Zu- oder Abnahme in 20% gegenüber 5% Gelatine
0	5·8 mm	0	4·8 mm	0	0
1-mol. Traubenzucker	7	+ 1·2	7	+ 2·2	+ 1
²/₁-mol. Glycerin	9	+ 3·2	7·5	+ 2·7	— 0·5
²/₁-mol. Alkohol	8·5	+ 2·7	4·8	0	— 2·7
1-mol. Harnstoff	10·5	+ 4·7	4·8	0	— 4·7
Diffusionszeit 24 Stunden					
0	7·1	0	5·9	0	0
1-mol. Traubenzucker	9	+ 1·9	9	+ 3·1	+ 1·2
²/₁-mol. Glycerin	10·5	+ 3·4	9	+ 3·1	— 0·3
²/₁-mol. Alkohol	10·5	+ 3·4	6·3	+ 0·4	— 3
1-mol. Harnstoff	13·2	+ 6·1	6·8	+ 0·9	— 5·2
Diffusionszeit 44 Stunden					
0	12	0	8	0	0
1-mol. Traubenzucker	12·7	+ 0·7	10·7	+ 2·7	+ 2
²/₁-mol. Glycerin	15·2	+ 3·2	11·5	+ 3·5	+ 0·3
²/₁-mol. Alkohol	15·5	+ 3·5	8·5	+ 0·5	— 3
1-mol. Harnstoff	18·5	+ 6·5	9·8	+ 1·8	— 4·7
Diffusionszeit 5 × 24 Stunden					
0	27·6	0	21·7	0	0
1-mol. Traubenzucker	25·5	— 2·1	23	+ 1·3	+ 3·4
²/₁-mol. Glycerin	37·5	+ 9·9	27·2	+ 5·5	— 4·4
²/₁-mol. Alkohol	zerbrochen		22	+ 0·3	—
1-mol. Harnstoff	48	+ 20·4	27·5	+ 5·8	— 14·6
Diffusionszeit 5 × 24 Stunden					

Lackmus (Azolitmin 1:1000)

diffundiert nicht binnen 22 Stunden bei 10° in 5%, 10% oder 20% Gelatine ohne oder bei Gegenwart von 1-mol. Traubenzucker, ²/₁-mol. Glycerin, ²/₁-mol. Alkohol, sondern färbt sie nur am obern Rand.

Diffusionsweg in:

20% Gelatine	+	1-mol. Harnstoff	0·5 mm
10% „	+	„ „	0·7 „
5% „	+	„ „	0·9 „

Wenden wir uns nun zu Tabelle 1 und 2, welche den Einfluss von Elektrolyten auf die Durchlässigkeit von Gelatine und Agar (für den Farbstoff der roten Rübe) ergibt.

Die Rubrik ∂ zeigt uns die Zu-(+) oder Abnahme (—) des Diffusionswegs bei Gegenwart von *NaCl*, *NaJ* usw. verglichen mit dem

Diffusion von Elektrolyten bei Gegenwart von Nichtelektrolyten.

Zusatz	D.-Weg Gelatine 5 % $t = 10^0$	δ	D.-W. 10 % $t=10^0$	δ	D.-W. 20 % $t=10^0$	δ	Zu- oder Abnahme in 20 % gegenüber 5 % Gelatine
			Tabelle 6.				
			1-mol. *NaCl.*				
0	36	0	33	0	30	0	0
1-mol. Traubenzucker	32	− 4	30	− 3	27	− 3	+ 1
²/₁-mol. Glycerin	30	− 6	28	− 5	26	− 4	+ 2
²/₁-mol. Alkohol	30	− 6	28	− 5	26	− 4	+ 2
1-mol. Harnstoff	34	− 2	32	− 1	30	0	+ 2
Diffusionszeit 22 Stunden							
			2-mol. Na_2SO_4.				
0	26	0	23	0	20	0	0
1-mol. Traubenzucker	21	− 5	19	− 4	17	− 3	+ 2
²/₁-mol. Glycerin	21	− 5	19	− 4	18	− 2	+ 3
²/₁-mol. Alkohol	21	− 5	19	− 4	17	− 3	+ 2
1-mol. Harnstoff	verflüssigt	—	24	+ 1	20	0	− 1 (20 % gegenüber 10 %)
Diffusionszeit 22 Stunden							

Zusatz	Agar 1 % $t = 9^0$	δ	2 % $t=9^0$	δ	4 % $t=9^0$	δ	
			Tabelle 7.				
			1-mol. *NaCl.*				
0	36	0	34	0	32	0	0
1-mol. Traubenzucker	32	− 4	28	− 6	27	− 5	− 1
²/₁-mol. Glycerin	31	− 5	29·5	− 4·5	28	− 4	+ 1
²/₁-mol. Alkohol	29	− 7	28	− 6	27	− 5	+ 2
1-mol. Harnstoff	33·5	− 2·5	33	− 1	32·5	+ 0·5	+ 3
Diffusionszeit 22 Stunden							
			2-mol. Na_2SO_4.				
0	33	0	27	0	25	0	0
1-mol. Traubenzucker	23	− 10	21	− 6	19	− 6	+ 4
²/₁-mol. Glycerin	23	− 10	21	− 6	19	− 6	+ 4
²/₁-mol. Alkohol	19·5	− 13·5	19·5	− 7·5	19·5	− 6·5	+ 7
1-mol. Harnstoff	26	− 7	25	− 2	24	− 1	+ 6
Diffusionszeit 22 Stunden							

Diffusionsweg in reiner Gelatinegallerte, bzw. Agargallerte. — Wir sehen z. B., dass die Gegenwart von *NaCl* und *NaJ* in Gelatinegallerte einen geringen Einfluss hat; wenn überhaupt ein solcher vorhanden, so ist er nicht hindernd, sondern eher begünstigend. Na_2SO_4 aber vermindert zweifellos die Durchlässigkeit der Gallerte. Die letzte Rubrik (Zu- oder Abnahme in 20 % gegenüber 5 % Gelatine) gibt uns einen Ein-

Schmelzpunkte.

Tabelle 8.

Gelatine und Agar + Elektrolyte.

		Schmelzpunkt
10% Gelatine		31·6
„ „	+ 1-mol. $NaCl$	28·5
„ „	+ 2-mol. Na_2SO_4	34·2
„ „	+ 1-mol. NaJ	12·0
2% Agar		80·9
„ „	+ 1-mol. $NaCl$	83·0
„ „	+ 2-mol. Na_2SO_4	85·5
„ „	+ 1-mol. NaJ	55·3

Tabelle 9.

Gelatine + Nichtelektrolyte.

Schmelzpunkt in Celsiusgraden.
b = Zeitdauer des Versuches in Minuten.
t = Temperatur des Wasserbades.

		Schmelzpunkt	b	t
20% Gelatine		32·6	9	42
10% „		31·66	7	42
5% „		29·45	7	42
20% „	+ 1-mol. Traubenzucker	33·0	9	42
10% „	+ „ „	32·25	8	42
5% „	+ „ „	30·41	8	42
20% „	+ $^2/_1$-mol. Glycerin	33·0	8	42
10% „	+ „ „	32·17	8	42
5% „	+ „ „	30·13	7	42
20% „	+ $^2/_1$-mol. Alkohol	31·25	7	42
10% „	+ „ „	30·0	7	42
5% „	+ „ „	28·8	7	42
20% „	+ 1-mol. Harnstoff	27·1	6	41
10% „	+ „ „	26·3	$5^1/_2$	41
5% „	+ „ „	24·35	5	41

blick, welchen Einfluss die Elektrolyte auf das kolloidale Medium (Gelatine oder Agar wasserfrei gedacht) haben. Folgende Überlegung wird dies verständlich machen: Zweifellos würde der Diffusionsweg unseres Farbindikators auch in Wasser (ohne Gelatine oder Agar) durch die Elektrolyte $NaCl$, NaJ, Na_2SO_4 beeinflusst. Über den Einfluss der Elektrolyte auf die Durchlässigkeit des kolloidalen Mediums (die Gelatine oder den Agar) bekäme man also einen Aufschluss, wenn man den Diffusionsweg in 20% Gelatine oder 4% Agar vergliche mit dem Diffusionsweg in gallertfreiem Wasser. Da dies jedoch bei unserer

Tabelle 10.

Agar + Nichtelektrolyte.

	Schmelzpunkt	b	t
4% Agar	83·3	15	88
2% "	80·9	14	87
1% "	71·3	10	87
4% " + 1-mol. Traubenzucker	82·3	15	89
2% " + " "	79·0	14	87
1% " + " "	70·5	10	87
4% " + $^2/_1$-mol. Glycerin	80·0	13	88
2% " + " "	76·8	12	88
1% " + " "	69·5	10	88
4% " + $^2/_1$-mol. Alkohol	77·1	$12^1/_2$	87
2% " + " "	76·0	12	87
1% " + " "	69·2	10	87
4% " + 1-mol. Harnstoff	77·0	12	87
2% " + " "	75·3	11	87
1% " + " "	70·0	10	86

Versuchsanordnung nicht möglich ist, nehmen wir ein gallertarmes Wasser, d. h. 5% Gelatine und 1% Agar zum Vergleich. Sehen wir z. B., dass der Diffusionsweg in 20% Gelatinegallerte unter dem Einfluss von 1-mol. $NaCl$ um 0·5 mm zugenommen hat, sehen aber zugleich, dass er auch bei 5% Gelatinegallerte um 0·5 mm zugenommen hat, so ergibt sich daraus, dass der $NaCl$-Gehalt auf die Diffusion in dem wasserfreigedachten Kolloid (Gelatine) überhaupt keinen Einfluss gehabt, sondern voraussichtlich die Diffusion im gelatinefreien Wasser etwas begünstigt hat[1]).

Auf Grund dieser Überlegungen ergibt sich aus den Tabellen:

Einfluss von Elektrolyten auf die Diffusion des Farbstoffs der roten Rübe (Tabelle 1 und 2).

$NaCl$ und NaJ sind von sehr geringem Einfluss auf die Diffusion in 5, 10 und 20% Gelatinegallerte (vielleicht begünstigend).

Na_2SO_4 verzögert die Diffusion.

Die drei Elektrolyte sind auf die Durchlässigkeit des Kolloids (Gelatine) wohl ohne Einfluss.

$NaCl$ und NaJ sind wohl ohne Einfluss auf die Diffusion in 1, 2 und 4% Agargallerte, Na_2SO_4 verzögert die Diffusion.

Die drei Elektrolyte sind auf die Durchlässigkeit des Kolloids (Agar) wohl ohne Einfluss.

[1]) Vergl. dazu Arrhenius, Diese Zeitschr. **10**, 51 (1892).

Einfluss von Nichtelektrolyten

a. auf die Diffusion des Farbstoffs der roten Rübe (siehe Tabelle 3 und 4). — Traubenzucker, Glycerin und Alkohol (letzterer weniger als die beiden vorgenannten) verzögern die Diffusion in 5, 10 und 20% Gelatinegallerte, sowie in 1 und 4% Agargallerte. Sie wirken begünstigend auf die Durchlässigkeit des Kolloids Gelatine und sind ohne Einfluss auf die Durchlässigkeit des Kolloids Agar. Harnstoff wirkt im allgemeinen etwas befördernd auf die Diffusion in 5 und 20% Gelatinegallerte, sowie in 1 und 4% Agargallerte; einen wesentlichen Einfluss auf die Durchlässigkeit des Kolloids Gelatine und des Kolloids Agar scheint er nicht zu haben.

b. auf die Diffusion von Methylenblau (siehe Tabelle 5), Traubenzucker und Glycerin befördern die Diffusion sowohl in 5, als auch in 20% Gelatinegallerte; Alkohol und Harnstoff befördern die Diffusion in 5%, sind jedoch von geringerm Einfluss in 20% Gelatinegallerte.

Traubenzucker wirkt begünstigend auf die Durchlässigkeit des Kolloids Gelatine, Glycerin ist von unerheblichem Einfluss; Alkohol, noch stärker aber Harnstoff, vermindert die Durchlässigkeit des Kolloids Gelatine. — Dieser eigentümliche Befund findet seine natürlichste Erklärung, wenn man berücksichtigt, dass Gelatine von Methylenblau stark angefärbt wird, und dass diese Anfärbbarkeit durch die genannten Zusätze offenbar vermindert wird, was gleichzeitig die Diffusion des Farbstoffs begünstigt.

Für Lackmus (siehe Tabelle 5) ist selbst 5% Gelatine undurchlässig, sie wird aber durchlässig selbst in einer Konzentration von 20%, wenn Harnstoff zugegen ist.

c. auf die Diffusion von $NaCl$ und Na_2SO_4 (siehe Tabelle 6 und 7), Traubenzucker, Glycerin und Alkohol verzögern die Diffusion in 5, 10 und 20% Gelatinegallerte, sowie in 1, 2 und 4% Agargallerte. Sie wirken begünstigend auf die Durchlässigkeit des Kolloids. Harnstoff wirkt weit weniger verzögernd, zuweilen sogar befördernd auf die Diffusion in 5, 10 und 20% Gelatinegallerte, sowie auf 2 und 4% Agargallerte. — Sein Einfluss auf die Durchlässigkeit des Kolloids erscheint nicht genügend einheitlich, um daraus Schlüsse zu ziehen.

Versuche mit Eiweiss.

Es war natürlich von grossem Interesse, zu prüfen, inwieweit unkoaguliertes Albumin in seiner Durchlässigkeit beeinflusst werden kann.

Wir mussten uns bezüglich des Elektrolyten auf Na_2SO_4 beschränken, da unser Indikator auf $NaCl$, nämlich Silbernitrat, selbst in kleinen Mengen mit Albumin eine Trübung gibt; auch Alkohol war aus diesem Grunde auszuschliessen.

Frisches Hühnereiweiss wird zu Schnee geschlagen, und die sich absetzende Flüssigkeit filtriert. Der Haltbarkeit wegen wurde der Eiweissvorrat mit etwas Chloroform, das wir vor dem jeweiligen Versuche durch Evakuieren wieder entfernen, versetzt.

Der Versuch selbst ist in seinen Grundzügen gleich den früher beschriebenen, nur wird jetzt beispielsweise in 10 ccm Eiweiss 1 g Gelatine, sowie 1·98 g Traubenzucker im Wasserbade bei 40—45° gelöst, nach der früher beschriebenen Methode imprägniert, mit Vermeidung von Schaumbildung gemischt und aus dieser Mischung mittels Pipette ein Reagensröhrchen gefüllt. In entsprechender Weise werden so auch Gallerten mit $^1/_4$ Eiweissgehalt, sowie die übrigen Beimengungen hergestellt.

Diffusionsweg von 2-mol. Na_2SO_4 in eiweisshaltiger 10%iger Gelatine bei Gegenwart von Nichtelektrolyten.

0	δ	$^1/_1$-mol. Traubenzucker	δ	$^2/_1$-mol. Glycerin	δ	$^1/_1$-mol. Harnstoff	δ
		10%ige Gelatine:					
23 mm	0	21 mm	0	20 mm	0	25 mm	0
		$^1/_4$ Volumen Eiweiss in 10% Gelatine:					
22	—1	21	0	19	—1	23	—2
		$^1/_1$ Volumen Eiweiss in 10% Gelatine:					
19	—4	15	—6	16	—4	20	—5

Temperatur 15°. Diffusionszeit 22 Stdn.

Es ergibt sich hieraus, dass die Diffusion in Eiweiss durch Traubenzucker, Glycerin und Harnstoff verzögert wurde.

Aus den hier niedergelegten Versuchsergebnissen erhellt zweifellos, dass die Gegenwart von Elektrolyten und Nichtelektrolyten einen erheblichen Einfluss auf die Durchlässigkeit von Gelatine und Agar für eine dritte diffundierende Substanz hat, und wenn wir die sonstigen physiologischen Erfahrungen heranziehen, ist die Annahme wohl nicht zu weitgehend, wenn wir ähnliche Einflüsse auch für nichtreversible Kolloide (Gele) für tierische und pflanzliche Membranen als gegeben erachten. Es ist bekannt, dass das zweiwertige Sulfation die Tammannsche, Traubesche und Waldensche

Niederschlagsmembran nicht oder nur spurenweise passieren, während das einwertige *Cl*- und *J*-Ion sie durchdringt. Ähnliche Gegensätze, die hauptsächlich in der verschiedenen Wertigkeit der Anionen zu suchen sind, gelten ja auch für die Eiweissfällung, die Ausflockung kathodisch wandernder Kolloide, für die Quellung von tierischen Membranen, für die Erregbarkeit von Froschmuskeln für Induktionsströme, für die diuretisch wirkenden und abführenden Salze u. a. mehr. Es ist bekannt, dass Harnstoff, der nach unsern Versuchsergebnissen die Diffusion begünstigt, auch diuretisch wirkt.

Von einer eingehenden Untersuchung der im Organismus zirkulierenden Stoffe auf ihren Einfluss für die Durchlässigkeit der Gewebe sind biologisch und pathologisch höchst wertvolle Ergebnisse zu erwarten, zu denen vorliegende Studie nur einen Anstoss bieten sollte.

Der Leser wird aber auch aus unsern Versuchen ersehen haben, welche Schwierigkeiten dem Problem entgegenstehen; so zeigte sich z. B., dass eine allgemeine und einfache Beziehung zwischen Schmelzpunktsveränderung und Diffusionsbeeinflussung, was die experimentelle Prüfung ungemein vereinfacht hätte, nicht besteht.

Zwar erhöht Na_2SO_4 den Schmelzpunkt von Gelatine- und Agargallerte und behindert die Diffusion, während Harnstoff, das den Schmelzpunkt herabsetzt, auch die Diffusion begünstigt; auch in andern Fällen besteht Übereinstimmung. — Dem aber stehen Ausnahmen gegenüber, welche eine Regel hinfällig machen; so hätte man annehmen können, dass z. B. *NaJ* die Diffusion begünstige, da es den Schmelzpunkt von Agar und Gelatine herabsetzt, in Wirklichkeit aber ist es fast einflusslos. — Auch die eigentümliche Beziehung zwischen dem Lösungsmittel (Wasser) und dem Kolloid (Gelatine und Agar) harrt noch der Aufklärung. Aus den Ergebnissen der Tabelle 1 und 2 möchte man schliessen, dass Elektrolyte auf die Durchlässigkeit des Kolloids keinen oder fast keinen Einfluss haben, sondern nur auf das Wasser; die entsprechenden Versuchsergebnisse mit Nichtelektrolyten geben hierin keine gemeinsamen Gesichtspunkte.

Wir wollten hiermit nur angedeutet haben, welche allgemein wissenschaftlichen Probleme sich anschliessen, und welche Schwierigkeiten sich ihrer Lösung entgegenstellen.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Wir bestätigten, dass Gelatine und Agargallerte den Diffusionsweg von Elektrolyten und Nichtelektrolyten vermindern.

2. **Durch die Gegenwart von Elektrolyten und Nichtelektrolyten wird die Durchlässigkeit von Gelatine und Agargallerte für die Diffusion dritter Stoffe** (Farbstoffe und Elektrolyte) **beeinflusst.** Es verdient hervorgehoben zu werden, dass Na_2SO_4, Traubenzucker, Glycerin und Alkohol die Durchlässigkeit von Gelatine- und Agargallerte vermindern; Harnstoff wirkt begünstigend auf die Durchlässigkeit von Gelatine- und Agargallerte.

3. Der **Schmelzpunkt** von Gelatine- und **Agargallerte** wird durch Zusatz von Substanzen nicht immer in gleichem Sinne beeinflusst. — Im Gegensatz zu Gelatine wurde der Schmelzpunkt von Agar durch Traubenzucker und Glycerin herabgesetzt, durch $NaCl$ erhöht.

Referate.

1. Über Beziehungen zwischen dem Reflexionsvermögen der Metalle und ihrem elektrischen Leitvermögen von E. Hagen und H. Rubens (Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch. XIII. Sitzung vom 5. März 1903). **Das Emissionsvermögen der Metalle für lange Wellen** von E. Hagen und H. Rubens (Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch. XIX. Sitzung vom 2. April 1903). Die von Drude auf Grund der Maxwellschen Theorie für den Zusammenhang zwischen dem Reflexionsvermögen der Metalle und ihrer Leitfähigkeit aufgestellte Formel: $100 - R = 2\sqrt{w.n}$, wo R das Reflexionsvermögen, w der Ohmsche Widerstand in elektrostatischem Masse, n die Schwingungszahl der Strahlenart in einer Sekunde bedeuten, wurde von den Verff. für lange Wellen (grösser als $8\,\mu$) sowohl bei dem Reflexionsvermögen, wie bei dem der Grösse $100 - R$ proportionalen Emissionsvermögen aufs beste bestätigt. Dass das Verhalten bei kleinern Wellen ein anderes ist, erklärt sich aus den von der Theorie nicht mitberücksichtigten Eigenschwingungen der Metallmoleküle. *H. Freundlich.*

---

2. Der Hertzsche Gitterversuch im Gebiete der sichtbaren Strahlung von F. Braun (Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch. IV. Sitzung vom 21. Januar 1904). Der Verf. hat dünne Metalldrähte durch die Entladung Leydener Flaschen auf Glasplatten zerstäubt und erhält so Metallschichten, die an ihren Rändern polarisierende Eigenschaften besitzen: bei einer gewissen Lage hat ein durchtretender polarisierter Lichtstrahl ein Maximum der Helligkeit, bei der dazu senkrechten Lage ein Minimum. Da am Rande eine gitterartige Auflösung der Metallschicht bemerkbar ist, hält der Verf. die Erscheinung für die optische Parallele zum Hertzschen Gitterversuch; denn die Aufhellung tritt ein, wenn die feinen Metallstreifen senkrecht zur Schwingungsrichtung des Lichtes, die Verdunklung, wenn sie parallel dazu stehen. *H. Freundlich.*

---

3. Unveränderlichkeit der Wellenlängen im Funken- und Bogenspektrum des Zinks von J. M. Eder und E. Valenta (Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wissensch. **112**, IIa. Sitzung vom 22. Oktober 1903). Die Verff. haben die Angaben Exners und Hascheks (siehe **43**, 251) über die Verschiebung von Spektrallinien sowohl im Funkenspektrum (im Vergleich zum Bogenspektrum) wie unter dem Einfluss des Partialdrucks des untersuchten Stoffes beim Zink geprüft und nicht bestätigt. Es tritt nur eine Verbreiterung, keine Verschiebung des Helligkeitsmaximums ein; die unsymmetrische Verschiebung, wie sie die Spektrophotographien Exners und Hascheks wiedergeben, dürfte darauf zurückzuführen sein, dass bei allzulanger Belichtung ein keilförmig abschattierter Lichtstreifen stets eine solche unsymmetrische Verschiebung verursachen muss.

H. Freundlich.

---

4. **Herleitung des Kirchhoffschen Gesetzes** von E. Pringsheim (Zeitschr. f. wissensch. Photographie 1, 360. 1903). Die vom Verf. gegebene Ableitung des Kirchhoffschen Gesetzes hat nur zwei Voraussetzungen: den zweiten Hauptsatz und die Tatsache, dass sich Körper herstellen lassen, deren Absorptionsvermögen in ganz verschiedener Weise von Wellenlänge zu Wellenlänge sich ändert.

H. Freundlich.

---

5. **Eine merkwürdige Beobachtung mit Radium** von E. Dorn (Physik. Zeitschr. 4, 507. 1903). Beim Radium kann unter Umständen Selbstelektrisierung auftreten: beim Anritzen eines zugeschmolzenen Glasröhrchens, in dem sich 30 mg $RaBr_2$ sechs Monate lang befunden hatten, durchschlug ein elektrischer Funke das etwa 0·2 mm dicke Glas. Offenbar hatten die negativ geladenen Teilchen der β-Strahlen, nachdem sie das Glas durchdrungen hatten, sich entfernt, eine positive Ladung war auf der Innenwand zurückgeblieben, während auf der Aussenwand aus der durch die Radiumstrahlung ionisierten Luft sich negative Ladung angesammelt hatte. *H. Freundlich.*

---

6. **Über die Wärmeabgabe des Radiums** von C. Runge und J. Precht (Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch. 38. Sitzung vom 23. Juli 1903). Die von Curie und Laborde (siehe 48, 631) beobachtete Wärmeentwicklung von etwa 100 Kalorien pro Stunde für 1 g Radium wurde von den Verff. bestätigt. Die Versuchsanordnung bestand darin, dass die durch das Radiumsalz erzeugte Temperaturdifferenz unter den gleichen äussern Bedingungen mit der durch eine elektrisch geheizten Platinspirale erzeugten verglichen wurde, der eine bekannte Wärmemenge zugeführt wird. Um zu entscheiden, ob die Umwandlung der kinetischen Energie der fortgeschleuderten Teilchen der α- und β-Strahlen in Wärme einen nennenswerten Beitrag zu der Wärmeentwicklung bedingt, wurden die Versuche für beide Wärmequellen sowohl in einem Gefäss aus Glas, wie in einem aus Blei angestellt, welch letzteres ja die Strahlen stark absorbiert. Es ergab sich nun für das Radium eine etwas kleinere Temperaturdifferenz; aber die Platinspirale brauchte, um dieselbe kleinere Temperaturdifferenz zu erhalten, die gleiche Wärmemenge wie vorher. Nur um eine verbesserte Fortleitung der Wärme kann es sich also handeln, und die Umwandlung der kinetischen Energie der Strahlen in Wärme kann höchstens 5% der gesamten Wärmeentwicklung betragen. Berechnet man hieraus mit der Annahme, dass die Geschwindigkeit der Teilchen $^1/_{10}$ Lichtgeschwindigkeit beträgt, die fortgeschleuderte Masse, so ergibt sich, dass erst in 1000 Jahren ein Gewichtsverlust von $^1/_2$ mg zu beobachten wäre.

H. Freundlich.

---

7. **Über Analogien zwischen Radioaktivität und dem Verhalten des Ozons** von F. Richarz und R. Schenck (Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch. 52. Sitzung vom 10. Dezember 1903). **Theorie der radioaktiven Erscheinungen** von R. Schenck (Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch. 2. Sitzung vom 7. Januar 1904). In der ersten Abhandlung weisen die Verff. darauf hin, dass frisch bereitetes oder zerfallendes Ozon, wenn auch in viel geringerm Grade, Eigenschaften besitzt, wie sie auch das Radium zeigt. Vier charakteristische Erscheinungen treten bei beiden auf: 1. Erhöhung der Leitfähigkeit der Luft; 2. Schwärzung der photographischen Platte; 3. Fluoreszenzerregung

der Sidotschen Blende; 4. kondensierende Wirkung auf einen Dampfstrahl (Dampfstrahlphänomen siehe 1, 670 und 6, 373). (Es sei darauf hingewiesen, dass Wasserstoffperoxyd und Terpentin, die anscheinend auf die photographische Platte wirken, wie die Radiumstrahlen auch die Leitfähigkeit der Selenzellen erhöhen; siehe 47, 497 und 48, 631.)

In der zweiten Abhandlung entwickelt Schenck die Hypothese, dass Ozon bei seinem Zerfall unelektrischen Sauerstoff, negative masselose Ladungen und positive, mit Sauerstoffatomen verbundene Ladungen liefert, dass also ein Gleichgewicht besteht:

$$2O_3 \rightleftarrows 2O_2.(O.E^{\cdot})_2.E_2' \rightleftarrows 2O_2 + 2(OE^{\cdot}) + 2E' \rightleftarrows 3O_2..$$

Da die Ionen ($O.E^{\cdot}$ und E') als die Ursache der erhöhten Leitfähigkeit der Luft, des Dampfstrahlphänomens usw. angesehen werden, so erklärt sich hieraus, dass nur sich bildendes oder zerfallendes Ozon die Wirkungen zeigt. Das Radium betrachtet der Verf. als ein Ozonid, d. h. als eine Verbindung, die wie das Ozon unter Bildung positiver und negativer „Gasionen" ($O.E^{\cdot}$ und E') zerfällt. Da diese mit dem Sauerstoff der Umgebung reagieren, ist nach obiger Gleichung die Ozonbildung in der Nähe von Radiumpräparaten verständlich. Da ferner das Radium unter Wärmeentwicklung und Erzeugung elektrischer Ladungen zerfällt, liegt sein Beständigkeitsgebiet bei hoher Temperatur und Vorhandensein starker elektrischer Ladungen. Beide Bedingungen, damit also auch die Bildungsmöglichkeit des Radiums, sind z. B. bei vulkanischen Vorgängen (bzw. wahrscheinlich im Erdinnern, auf der Sonne usw.) vorhanden. Allerdings weisen die ungeheuern Energiebeträge, die beim Radium entwickelt werden, darauf hin, dass man es mit einem chemischen Zerfall eigener Art zu tun hat. *H. Freundlich.*

---

8. **Die Zerstäubung elektrisch geglühter Platinmetalle in verschiedenen Gasen** von L. Holborn und L. Austin (Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch. 12. Sitzung vom 26. Februar 1903). Bei Rhodium, Iridium und Platin nimmt die Zerstäubung mit dem Gehalt des umgebenden Gases an Sauerstoff zu; in Stickstoff und Wasserstoff ist sie äusserst gering. Bei Palladium zeigt sich praktisch keine Abhängigkeit von der Natur der umgebenden Gase, wohl aber nimmt die Zerstäubung stark mit sinkendem Drucke zu. Es dürfte sich also wahrscheinlich in den ersten Fällen um chemische Veränderungen, im letzten um eine Verdampfung handeln. *H. Freundlich.*

---

9. **Über die Diffusion in Flüssigkeiten** von S. Nakamura (Journ. of the Coll. of Science, Imp. Univ. Tokyo 1893). Die neue, vom Verf. beschriebene Methode zur Messung der Diffusion besteht darin, dass ein Lichtstrahl durch ein Glasprisma tritt und an der Lösung total reflektiert wird. Die Änderung des Winkels der Totalreflektion mit der Änderung des Brechungskoeffizienten bei fortschreitender Diffusion gestattet die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten. Der Verf. hat für $NaCl$ und $ZnSO_4$ in Wasser im Gegensatz zu andern Forschern gute Übereinstimmung mit dem Fickschen Gesetz, also Unabhängigkeit der Diffusionskonstanten von der Konzentration gefunden. Die Werte sind für $NaCl$ bei 10·3° 0·84, für $ZnSO_4$ bei 11·0° 0·21 in $\frac{\text{qcm}}{\text{Tag}}$. *H. Freundlich.*

Bücherschau.

Bodenkunde für Land- und Forstwirte von E. A. Mitscherlich. VIII + 364 S. Berlin, P. Parey 1905. Preis M. 9.—.

Der Grundgedanke, von dem aus das vorliegende Buch geschrieben ist, kann unbedingte Billigung beanspruchen. Es handelt sich darum, an die Stelle der üblichen Beurteilung des Bodens nach seiner geologischen Abstammung eine physikalisch-chemische Charakteristik zu setzen, die auf genauer Messung der massgebenden Grössen beruht. Es liegt mit andern Worten hier wieder ein Gebiet der angewandten physikalischen Chemie vor.

Eine andere Frage ist allerdings, wie die Ausführung des guten Gedankens gelungen ist. Hier kann der Berichterstatter seine Bedenken nicht zurückhalten. Die theoretischen Ansichten, auf denen manche der mitgeteilten Versuche beruhen, sind vielfach unklar, und die entsprechenden Rechnungen erhalten dadurch gelegentlich einen sehr bedenklichen Charakter. Hier wäre das Eingreifen eines wissenschaftlichen Physikochemikers allerdings wünschenswert, um eine rationelle Gestaltung der erforderlichen Begriffe zu bewirken. Als Beispiel sei die Theorie der Hygroskopizität und der Benetzung genannt. Allerdings fand hier der Verfasser in der Wissenschaft selbst kaum die erforderlichen Vorarbeiten. *W. O.*

Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit von E. Merck. Darmstadt 1905. In Kommission bei J. Springer, Berlin. Preis M. 2.50.

Nach Art der Pharmakopöe werden die Reaktionen angegeben, mittels deren die Reinheit von etwa 200 Stoffen, die zu analytischen Zwecken gebraucht werden, geprüft werden soll, und denen die von der Firma Merck gelieferten Präparate genügen. Auch der, welcher das Büchlein nicht zu praktischen Zwecken allein benutzt, wird mancherlei Interessantes darin finden, so z. B., dass chlorfreies Bromkalium auf technischem Wege nicht herstellbar zu sein scheint. Hier liegt eine feste Lösung von ganz besonderer Trennungsschwierigkeit vor.

W. O.

Monographien über angewandte Elektrochemie. Band 18: **Elektrolytische Verzinkung** von Sherard Cowper Cowles, deutsch von E. Abel. 37 S. Preis M. 2.—. — Band 19: **Die elektrolytische Chloratindustrie** von J. B. C. Kershaw, deutsch von M. Huth. 123 S. Preis M. 6.—. Halle a./S., W. Knapp 1905.

Was man in diesen beiden Heften der wertvollen Sammlung zu finden erwarten kann, ist durch Titel und Verfassername dem Fachmanne so deutlich gemacht, dass dieser Hinweis genügen wird. *W. O.*

Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. Siebente, gänzlich umgearbeitete Auflage. Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen herausgegeben von C. Friedheim. 2.—7. Lieferung. Heidelberg, C. Winter 1905. Preis jeder Lieferung M. 1.80.

Die vorliegenden sechs neuen Lieferungen beginnen gleichzeitig den zweiten und die erste Abteilung des vierten Bandes, einerseits mit Kalium, anderseits mit Zink. Die Bearbeiter sind F. Ephraim in Bern und W. Roth in Breslau. Beim

Zink ist es dem Berichterstatter aufgefallen, dass die Bildung von Wasserstoffperoxyd bei der Oxydation des Metalls durch Sauerstoff und Wasser nicht erwähnt ist. Die bei den Metallen regelmässig vorhandene Abteilung mit der Überschrift Salze, sollte die Überschrift Ionen erhalten. *W. O.*

The Elements of Physical Chemistry by J. Livingston R. Morgan. 3. ed. XII + 510 S. New-York, J. Wiley & Sons, London, Chapman & Hall 1905.

Die in nicht langen Zeiträumen aufeinander folgenden Ausgaben dieses bekannten Buches weisen jedesmal erhebliche Verbesserungen auf, so dass gegenwärtig ein recht befriedigendes Werk entstanden ist, das zweifellos eine weite Verbreitung finden wird. *W. O.*

A Synopsis of General Chemistry in the form of questions by S. L. Bigelow. 104 S. G. Wahr, Ann Arbor, Mich. 1905. Preis 50 c.

Dies kleine Büchlein stellt ein sehr interessantes Experiment in pädagogischer Beziehung dar, denn es enthält an Stelle der üblichen Antworten auf nicht gestellte Fragen, die die gewöhnlichen Lehrbücher bringen, Fragen, die nicht in dem Buche beantwortet sind, sondern von dem Schüler beantwortet werden sollen, nachdem er die Vorlesung gehört oder das Lehrbuch studiert hat. Ebenso kann dieses System von Fragen benutzt werden, wenn es sich um den Unterricht einer grossen geteilten Klasse durch verschiedene Lehrer handelt, die in Übereinstimmung bleiben sollen. Die Fragen selbst erscheinen sehr rationell gestellt, wenn auch vielleicht die Reihenfolge gelegentlich Bedenken erregen möchte.

Der hier zur Ausführung gebrachte Gedanke ist jedenfalls beachtenswert und ein sehr kräftiges Hilfsmittel, die Fähigkeit eigenen Denkens oder wenigstens eigener Formulierung überkommener Gedanken zu entwickeln. Ebenso erweist sich die Durchsicht einer solchen Fragenreihe als ein ausgezeichnetes Hilfsmittel beim Repetieren, etwa bei der Vorbereitung zum Doktorexamen. Die Einführung des Büchleins in die deutschen Unterrichtsmittel, vielleicht nach einer gewissen Umarbeitung, wäre ernstlich ins Auge zu fassen. *W. O.*

A Respiration Calorimeter with appliances for the direct determination of oxygen by W. O. Atwater and F. G. Benedict. VII + 194 S. Washington, published by the Carnegie Institution 1905.

Bei frühern Gelegenheiten ist mehrfach über die sehr bemerkenswerten Untersuchungen berichtet worden, welche W. O. Atwater über den Energiehaushalt des Menschen in seinem grossen Kalorimeter angestellt hat. Der vorliegende Band enthält eine sehr eingehende Beschreibung des Apparats, von dessen technisch vollendeter Ausführung sich der Berichterstatter vor Jahresfrist hat überzeugen können. Leider ist der verdiente Begründer dieser Forschungen inzwischen schwer erkrankt, so dass die Ausgabe des vorliegenden Bandes von dem zweitgenannten Mitarbeiter allein hat bewerkstelligt werden müssen. Durch den letztern ist glücklicherweise auch die Fortführung der Arbeiten gesichert. *W. O.*

Die Aufgaben der Photochemie. Antrittsvorlesung, gehalten an der Universität Leipzig am 26. Juli 1905 von R. Luther. 18 S. Leipzig, J. A. Barth 1905 Preis 80 Pf.

Wenn man angesichts der heutigen Ausdehnung der wissenschaftlichen Literatur, derzufolge nicht nur alteingesessene Gebiete ihre regulären Lehrbücher in reicher Auswahl haben, sondern jedes neue, kaum an das Licht getretene Zweiglein am grossen Baume der Wissenschaft alsbald durch die Sorgfalt einiger aufmerksamer Verleger in Papier gewickelt wird, — wenn man angesichts dieses Zustandes fragt, wozu denn in aller Welt noch überhaupt Vorlesungen gehalten werden, so erhält man zweierlei Antworten. Erstens, dass es für den Gelehrten, der sich die Herrschaft über ein neues Gebiet aneignen will, kaum ein besseres Mittel dafür gibt, als eine Vorlesung darüber anzuzeigen und eventuell zu halten, und zweitens, dass eine Vorlesung anregender wirkt, als das blosse Lesen. In letzterm Sinne hat denn auch der Verfasser der vorliegenden Antrittsvorlesung seine Aufgabe erfasst und in ausgezeichneter Weise gelöst. Es sind in der Tat eine ganze Reihe von Anregungen, meist fundamentalster Art, in diesem geistvollen und in lebhafter Sprache verfassten Schriftchen enthalten, und es ist nur zu wünschen, dass sich bald ein fruchtbarer Boden für die zahlreichen Samenkörner finden möge, die mit so weitem Bogen ins Land geworfen werden. Einzelheiten hier wiederzugeben, unterlässt der Berichterstatter mit Bewusstsein und Überlegung, denn das Heft ist so klein, dass niemand die Entschuldigung vorbringen darf, er hätte keine Zeit, es zu lesen. *W. O.*

Handbuch der Physik, herausgegeben von A. Winkelmann. Zweite Auflage. Dritter Band, erste Hälfte: Wärme. Preis M. 16.—. Vierter Band, zweite Hälfte: Elektrizität und Magnetismus. I. Preis M. 20.—. Fünfter Band, erste Hälfte: Elektrizität und Magnetismus. II. Preis M. 16.—. Sechster Band, zweite Hälfte: Optik. Leipzig, J. A. Barth 1905—06. Preis M. 30.—.

Jeder der vor uns liegenden stattlichen Bände des schnell fortschreitenden Gesamtwerkes erfüllt uns mit dem Vertrauen, in konzentriertester Form und auf die zuverlässigste Weise uns über den gegenwärtigen Zustand des behandelten Wissensgebietes zu belehren. Der Wärmeband bringt Thermometrie und Wärmeausdehnung von Pernet und Winkelmann, spezifische Wärme von denselben, Wärmestrahlung und -leitung von Grätz. Der folgende enthält: Leitfähigkeit der Elektrolyte von Luther, Elektrizität in Gasen von Stark, Radioaktivität von demselben, atmosphärische Elektrizität von Gerdien, Thermoelektrizität von Braun, Stromwärme von Cantor, Pyro- und Piëzoelektrizität von Pockels, galvanische Elemente von Cantor, Berührungselektrizität von Duden, Elektrolyse und Ionenwanderung von Luther, elektrische Endosmose und Strömungsströme von Grätz, Polarisation von Cantor, Akkumulatoren von demselben. Der ganze Band V, 1 ist von Auerbach geschrieben und enthält: Magnetismus im allgemeinen, Messungen, Induktion, spezifischer Magnetismus, Beziehungen des Magnetismus zur Mechanik, zur Wärme, zum Licht von demselben, endlich Elektromagnetismus und Erdmagnetismus. Band VI, 2 bringt endlich die Methoden zur empirischen Bestimmung der Konstanten optischer Instrumente von Czapski, Geschwindigkeit des Lichts von Auerbach, Dioptrik bei kontinuierlich wechselnden Brechungskoeffizienten von Straubel, astronomische und ter-

restrische Strahlenbrechung von Bemporad, terrestrische Anomalien von Straubel, Scintillation von Exner, Messung von Brechungskoeffizienten von Pulfrich, Brechungsindizes von Martens, Spektralanalyse von Kayser, Photometrie von Brodhun, Lumineszenz von Winkelmann, chemische Wirkung des Lichtes von demselben, Photographie von Schüttauf, Interferenz von Feussner, Beugung von Pockels, Natur des Lichts von Drude und von demselben die Theorie des Lichts für ruhende durchsichtige Medien, Doppelbrechung, Übergang an der Grenze zweier Medien, Lichtbewegung in absorbierenden Medien, Dispersion, Rotationspolarisation und Theorie des Lichts für bewegte Körper.

Es ist fürwahr eine reich besetzte Tafel, die hier für den strebsamen Arbeiter angerichtet ist, und es ist eine Freude, sich hier und da zu vertiefen, wo man sich besonders durch den Gegenstand oder den Verfasser angezogen fühlt. Naturgemäss sind die mit der physikalischen Chemie im Zusammenhange stehenden Kapitel nur den Bedürfnissen des Physikers gemäss bearbeitet, doch immerhin meist eindringend genug, um diesem die Notwendigkeit wissenschaftlicher Vertiefung in die Chemie zum Zwecke erfolgreicher Arbeit auf solchen Gebieten zu zeigen. Alles in allem haben wir es mit einer hocherfreulichen Leistung zu tun, die der deutschen Wissenschaft zum Ruhme und zur weitern Förderung gereichen wird. *W. O.*

Traité pratique d'électrochimie par R. Lorenz. Refondu, d'apres l'édition allemande par G. Hostelet. VI + 323 S. Paris, Gauthier-Villars 1905.

Gegenüber dem deutschen Original, das unter dem Titel „Elektrochemisches Praktikum" 1901 erschienen und in diesen Blättern (**39**, 126) besprochen worden ist, stellt die französische Ausgabe eine Erweiterung und Systematisierung dar, indem die Elemente der Elektrik in einer für den Elektrochemiker geeigneten Fassung und Ausdehnung vorausgeschickt worden sind; ebenso sind einige Erweiterungen bezüglich der Elektrochemie nach der systematischen Seite angebracht worden. Hierdurch hat das Werk erheblich gewonnen und wird sich zweifellos als ein wirksames Hilfsmittel erweisen, unsern Nachbarn die inzwischen entstandenen Anschauungen und Arbeitsmethoden geläufiger zu machen. *W. O.*

Beiträge zur chemischen Petrographie von A. Osann. Analysen der Eruptivgesteine aus den Jahren 1884—1900, nebst einem Anhange: Analysen isolierter Gemengteile. 266 S. Stuttgart, E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung 1905. Preis M 16.—.

Das Werk enthält rund 2500 systematisch zusammengestellte Analysen von Eruptivgesteinen nebst den erforderlichen Quellenangaben. Vgl. **45**, 511. *W. O.*

L. Boltzmann, Leçons sur la théorie des gaz, traduites par A. Gallotti et H. Bénard. Seconde partie. 280 S. Paris, Gauthier-Villars 1905.

Das Erscheinen des ersten Teils der französischen Übersetzung des berühmten Werkes ist seinerzeit (**40**, 380) angezeigt worden. Es wird den Interessenten angenehm sein, zu erfahren, dass nunmehr auch das Ganze vollständig vorliegt. *W. O.*

Über die Leitfähigkeit gewisser Salze in gemischten Lösungsmitteln: Wasser, Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol.

Von

Harry C. Jones, Charles F. Lindsay und **Charles G. Carroll**[1]).

(Mit 11 Figuren im Text.)

Untersuchungen über die Leitfähigkeit von Salzen in gemischten Lösungsmitteln sind jetzt in dem hiesigen Laboratorium seit vier Jahren im Gange. Obgleich bereits drei Arbeiten[2]) über diesen Gegenstand anderwärts veröffentlicht worden sind, scheint es wünschenswert, die wichtigern Resultate und die aus diesen sich ergebenden Schlussfolgerungen hier zusammenzustellen.

Bezüglich weiterer Details über diese Untersuchung und bezüglich der Angaben über frühere Arbeiten über gemischte Lösungsmittel muss auf die erwähnten Originalarbeiten verwiesen werden.

Untersuchungen von Lindsay.

Experimentelles.

Die vorliegende Arbeit wurde zur Erweiterung der frühern Untersuchungen von Zelinsky und Krapiwin[3]) und von Cohen[4]) über die Leitfähigkeit von Elektrolyten in Gemischen von Methyl- und Äthylalkohol mit Wasser unternommen. Zelinsky und Krapiwin haben gezeigt, dass Lösungen in einem Gemisch von 50 % Methylalkohol und 50 % Wasser eine viel geringere Leitfähigkeit besitzen, als Salze in reinem Alkohol. Dieselben Autoren beobachteten auch, dass die geringste Zugabe von Wasser zu der Lösung eines Elektrolyten in absolutem Methylalkohol eine Erniedrigung des Leitvermögens hervorbrachte.

Wir haben die Messungen auf Lösungen ausgedehnt, bei welchen

---

[1]) Übersetzt von W. Neumann.

[2]) Amer. Chem. Journ. **28**, 329 (1902); **32**, 521 (1904); **34**, 481 (1905).

[3]) Diese Zeitschr. **21**, 35 (1896).

[4]) Diese Zeitschr. **25**, I. (1898).

als Lösungsmittel Methylalkohol-Wassergemische verschiedener Zusammensetzung dienten. Durch die graphische Darstellung dieser Resultate wurde für jedes untersuchte Salz dasjenige Methylalkohol-Wassergemisch ermittelt, dem die geringste Dissociationskraft zukommt. Überdies sind Versuche mit Äthyl- und mit Propylalkohol und mit Gemischen von Äthylalkohol mit Wasser, von Propylalkohol mit Wasser und von Methyl- und Äthylalkohol angestellt worden. Grösstenteils sind die Messungen sowohl bei 0° wie bei 25° ausgeführt worden. Hierdurch wurden wir in den Stand gesetzt, den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit der verschiedenen Salze in den verschiedenen Lösungsmitteln zu berechnen und, was wichtiger ist, den Einfluss der Temperatur auf die erwähnten Maximalwerte zu ermitteln.

Die benutzten Salze waren Kaliumjodid, Strontiumjodid, Ammoniumbromid, Kadmiumbromid, Ferrichlorid und Lithiumnitrat.

Apparate.

In sämtlichen Versuchen wurde die Kohlrauschsche Methode der Leitfähigkeitsmessung angewandt. Die benutzten Leitfähigkeitsgefässe waren von der in Fig. 1 gegebenen Form und unterschieden sich von den üblichen Arrheniusschen dadurch, dass der obere Teil in den untern eingeschliffen war, um die flüchtigern Lösungsmittel an der Verdampfung zu hindern, und um die wasserfreien Alkohole vor der Feuchtigkeitsaufnahme aus den Thermostatenbädern und der Luft zu schützen. In manchen Fällen wurde der Glasschliff zur grössern Sicherheit mit Paraffin gedichtet. Die Glasröhren, welche die Elektroden trugen, wurden durch dünne Kautschukschläuche geschoben und dann in die Glasröhren des Deckels eingesetzt. Die Fugen wurden schliesslich mit Siegellack überdeckt.

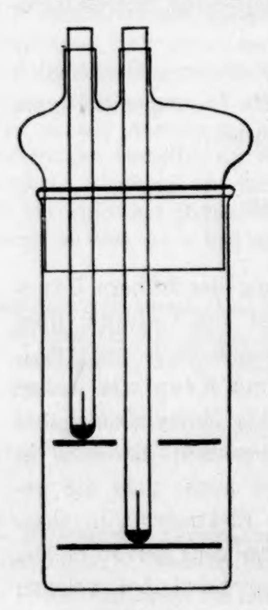


Fig. 1.

Das 0°-Bad wurde in der folgenden Weise hergestellt. Ein grosses, dickwandiges Glas wurde mit reinem, fein zerstossenem Eis gefüllt und letzteres mit destilliertem Wasser übergossen. Das Gefäss wurde dann in ein Wasserbad gestellt und der Raum zwischen beiden Gefässen mit fein zerstossenem Eise ausgefüllt. Auf diese Weise war es möglich, die

Temperatur von 0° stundenlang bis auf 0·02° konstant zu erhalten. Der 25°-Thermostat hatte die gewöhnliche Form.

Die Thermometer waren in 0·04 geteilt und wurden, ebenso wie sämtliche Büretten und Masskolben sorgfältig kalibriert.

Lösungsmittel.

Wasser. Gewöhnliches Wasser wurde zunächst mit angesäuertem $K_2Cr_2O_7$ dann mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 und schliesslich mit $Ba(OH)_2$ destilliert. Das so gewonnene Wasser hatte eine Leitfähigkeit von höchstens 2.10^{-6}, manchmal aber eine solche von nur $0{\cdot}8.10^{-6}$.

Methylalkohol. Das beste Handelsprodukt wurde zuerst mit CaO gekocht, dann destilliert und wochenlang über wasserfreiem $CuSO_4$ aufbewahrt. Vor dem Gebrauch wurde dieser Methylalkohol vom $CuSO_4$ abdestilliert und dann mit Natrium destilliert. Zu den Lösungen in absolutem Alkohol wurde nur solcher Alkohol verwendet, der längstens 24 Stunden vor dem Gebrauch der Natriumdestillation unterworfen worden war. Derselbe hatte eine Leitfähigkeit von ungefähr $2{\cdot}3.10^{-6}$.

Äthylalkohol wurde in der gleichen Weise gereinigt wie der Methylalkohol. Seine Leitfähigkeit hatte einen mittlern Wert von 2.10^{-7}.

Propylalkohol. Das beste Kohlrauschsche Produkt wurde über wasserfreiem $CuSO_4$ und über Natrium destilliert. Es hatte eine Leitfähigkeit von $0{\cdot}8.10^{-7}$.

Lösungen.

Nähere Angaben über die Herstellung der Ausgangslösungen sollen bei der Betrachtung der verschiedenen Elektrolyte gemacht werden. Aus den Ausgangslösungen wurden die andern Lösungen durch sukzessive Verdünnung hergestellt. In Fällen, wo nach dieser Methode sehr geringe Quantitäten der Ausgangslösung gebraucht worden wären, wurde diese zunächst verdünnt und die so entstehende Lösung als Ausgangslösung für die hohen Verdünnungen benutzt.

Bei der Herstellung von Alkohol-Wassergemischen wurden x ccm Alkohol mit Wasser zu 100 ccm verdünnt. Eine solche Lösung soll im folgenden als x% Alkohol enthaltend bezeichnet werden. Die Methyläthylalkoholgemische wurden hergestellt, indem ein abgemessenes Volumen Methylalkohol mit Äthylalkohol auf ein bestimmtes Volumen verdünnt wurde. Die Konzentration wird auf den Methylalkohol bezogen.

Leitfähigkeitsmessungen.

Bei allen Leitfähigkeitsbestimmungen wurden drei bis fünf verschiedene Widerstände benutzt. In den Tabellen sind die Mittelwerte angeführt.

Kaliumjodid.

Das Salz wurde mehrmals umkristallisiert, getrocknet und im Exsikkator aufbewahrt. Alle Ausgangslösungen wurden durch direkte Wägung hergestellt.

Tabelle 1.

Molekulare Leitfähigkeit von *KJ* in Wasser.

Kaliumjodid, *KJ*. Molekulargewicht 166·00

v	64	128	256	512	1023
μ_v 0°	74·09	76·4 *D*	77·01	78·0 *D*	77·96
μ_v 25°	132·1	135·4	138·0	139·6	140·7

Die mit „*D*" bezeichneten Leitfähigkeitswerte bei 0° stammen von Jones und Douglas[1]), die Werte bei 25° von Ostwald.

Tabelle 2.

Molekulare Leitfähigkeit von *KJ* in Äthylalkohol.

v	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	19·12	21·36	22·66	25·00	27·43
μ_v 25°	29·40	33·02	36·02	38·63	41·35

Tabelle 3.

Molekulare Leitfähigkeit von *KJ* in Methylalkohol.

v	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	59·32	63·88	67·73	69·85	71·23
μ_v 25°	82·87	88·49	93·73	98·36	102·0

Tabelle 4.

Molekulare Leitfähigkeit von *KJ* in Methylalkohol (20 %) und Wasser.

v	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	45·69	47·26	47·79	48·45	49·07
μ_v 25°	91·91	93·78	95·64	97·12	98·10

Tabelle 5.

Molekulare Leitfähigkeit von *KJ* in Methylalkohol (40 %) und Wasser.

v	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	35·48	35·92	36·52	37·02	37·85
μ_v 25°	72·14	73·69	75·14	76·25	77·68

[1]) Amer. Chem. Journ. **26**, 428 (1901).

Tabelle 6.

Molekulare Leitfähigkeit von KJ in Methylalkohol (50 %) und Wasser.

v	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	35·12	35·71	36·49	37·23	37·75
μ_v 25°	65·04	67·25	68·78	70·00	70·94

Tabelle 7.

Molekulare Leitfähigkeit von KJ in Methylalkohol (65 %) und Wasser.

v	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	35·12	35·71	36·49	37·23	37·75
μ_v 25°	65·04	67·25	68·78	70·00	70·94

Tabelle 8.

Molekulare Leitfähigkeit von KJ in Methylalkohol (80 %) und Wasser.

v	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	39·03	40·51	41·83	43·23	44·45
μ_v 25°	67·78	70·33	71·83	73·16	74·81

Tabelle 9.

Molekulare Leitfähigkeit von KJ in Äthylalkohol (50 %) und Wasser.

v	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	19·26	19·82	20·35	20·92	21·43
μ_v 25°	48·30	50·07	50·80	51·97	52·52

Tabelle 10.

Molekulare Leitfähigkeit von KJ, Methylalkohol (50 %) und Äthylalkohol.

v	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	36·74	39·46	41·93	44·46	46·89
μ_v 25°	54·18	58·52	62·13	65·93	69·61

Tabelle 11.

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von KJ in Wasser (0—25°).

v	64	128	256	512	1024
Temperaturkoeffizient	2·26	2·30	2·35	2·40	2·52

Tabelle 12.

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von KJ in Methylalkohol (0—25°).

v	64	128	256	512	1024
Temperaturkoeffizient	0·942	0·984	1·04	1·14	1·23

Tabelle 13.

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von KJ in Äthylalkohol (0—25°).

v	64	128	256	512	1024
Temperaturkoeffizient	0·411	0·466	0·534	0·545	0·557

Tabelle 14.

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von KJ in Methylalkohol-Wassergemischen verschiedener Zusammensetzung.

v	20 %	40 %	50 %	65 %	80 %
64	1·83	1·47	1·35	1·17	1·15
128	1·86	1·51	1·37	1·26	1·17
256	1·91	1·54	1·41	1·29	1·20
512	1·95	1·57	1·43	1·31	1·20
1024	1·96	1·59	1·43	1·32	1·21

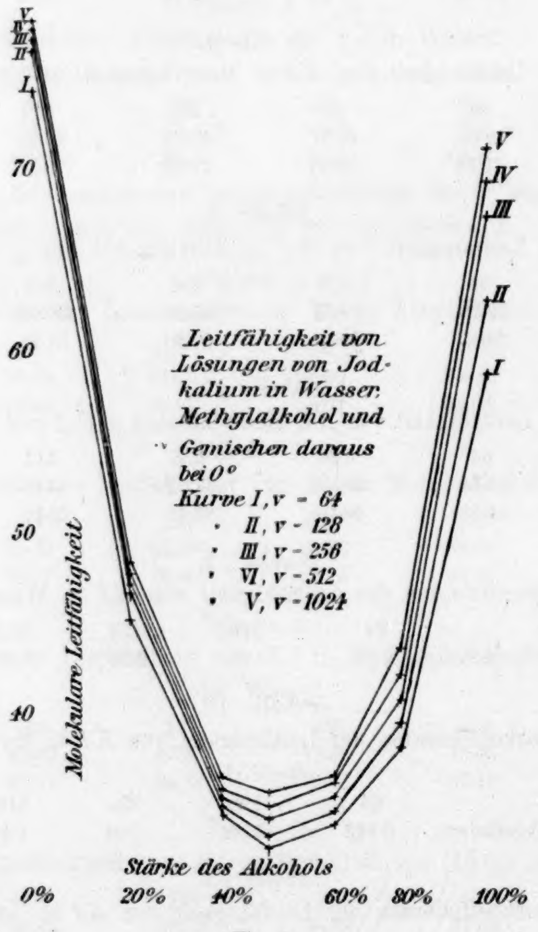


Fig. 2.

Tabelle 15.

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von *KJ* in einem 50 %igen Gemisch von Äthylalkohol und Wasser (0—25°).

v	64	128	256	512	1024
Temperaturkoeffizient	1·16	1·25	1·22	1·24	1·24

Tabelle 16.

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von *KJ* in einem Gemisch von 50 %igem Methylalkohol mit Äthylalkohol (0—25°).

v	64	128	256	512	1024
Temperaturkoeffizient	0·698	0·762	0·808	0·859	0·909

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittels ergibt sich aus den folgenden Tabellen.

Tabelle 17.

Vergleich der molekularen Leitfähigkeit von *KJ* in Wasser, in Methylalkohol und in Gemischen dieser Lösungsmittel bei 0°.

v	0 %	20 %	40 %	50 %	65 %	80 %	100 %
64	74·09	—	35·48	33·73	35·12	39·03	59·32
128	76·4 *D*	47·26	35·92	34·44	35·71	40·51	63·88
256	77·01	47·79	36·52	35·13	36·49	41·83	67·73
512	78·0 *D*	48·45	37·02	35·05	37·23	43·23	69·85
1024	77·96	49·07	37·85	36·76	37·75	44·45	71·23

Die Werte dieser Tabelle sind in Fig. 2 graphisch dargestellt. Es zeigt sich, dass die molekulare Leitfähigkeit in dem 50 %igen Methylalkohol-Wassergemisch ein Minimum besitzt.

Tabelle 18.

Vergleich der molekularen Leitfähigkeiten von *KJ* in Wasser, in Methylalkohol und in Gemischen dieses Lösungsmittels bei 25°.

v	0 %	20 %	40 %	50 %	65 %	80 %	100 %
64	132·1	91·91	72·14	67·46	65·04	67·78	82·87
128	135·4	93·78	73·69	68·79	67·25	70·33	88·49
256	138·0	95·64	75·14	70·37	68·78	71·83	93·73
512	139·6	97·12	76·25	71·72	70·00	73·16	98·36
1024	140·7	98·10	77·68	72·57	70·94	74·81	102·0

Die Werte dieser Tabelle sind in Fig. 3 (Seite 136) graphisch dargestellt. Die Kurven haben im allgemeinen die gleiche Form wie in Fig. 2. Sie unterscheiden sich von den letztern dadurch, dass das Minimum weiter rechts liegt, so dass es einem Gemisch von 65 %igem Methylalkohol

entspricht, und zweitens dadurch, dass die Leitfähigkeitszunahme rechts vom Minimum weit geringer ist als links davon. Dies rührt daher, dass der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit in Wasser weit geringer ist als in Methylalkohol.

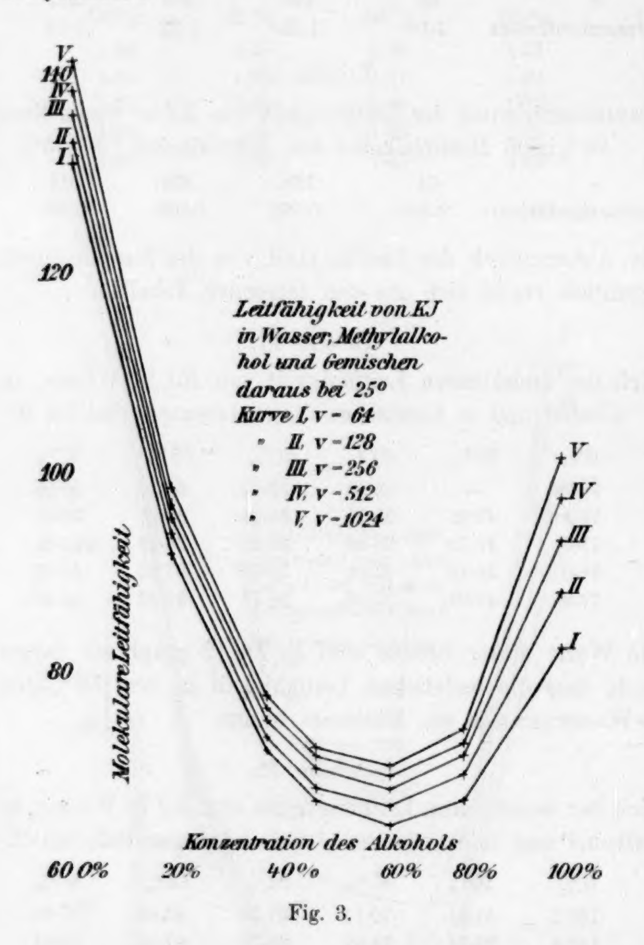


Fig. 3.

Tabelle 19.

Vergleich der molekularen Leitfähigkeit von *KJ* in Äthylalkohol, in Wasser und in einem 50%igen Gemisch beider Lösungsmittel bei 0°.

	v	64	128	256	512	1024
μ_v	Wasser	74·09	76·4	77·01	78·0	77·96
μ_v	Gemisch	19·26	19·82	20·35	20·92	21·43
μ_v	Äthylalkohol	19·12	21·36	22·66	25·00	27·43

Tabelle 20.

Vergleich der molekularen Leitfähigkeiten von KJ in Äthylalkohol, in Wasser und in einem 50%igen Gemisch beider Lösungsmittel bei 25°.

v	64	128	256	512	1024
μ_v Wasser	132·1	135·4	138·0	139·6	140·7
μ_v Gemisch	48·30	50·07	50·80	51·97	52·52
μ_v Äthylalkohol	29·40	33·02	36·02	38·63	41·35

Cohen[1]) hat gezeigt, dass Lösungen von KJ in Gemischen von Alkohol und Wasser ein Leitfähigkeitsminimum aufweisen, aber nur bei hohen Verdünnungen (512), und wenn die Menge des vorhandenen Wassers gering ist. Seine Versuche waren indessen ausschliesslich bei 18° angestellt worden. Aus den Zahlen der Tabelle 19 ergibt sich, dass bei 0° Lösungen von nur 50% Alkohol und von verhältnismässig hoher Konzentration ($v = 128$) ein Minimum der Leitfähigkeit zeigen. Aller Wahrscheinlichkeit nach würde sich in 75- bis 80%igem Alkohol eine weit grössere Depression finden. Dies soll Gegenstand einer spätern Untersuchung sein. Bei 25° sind alle Anzeichen eines Minimums verschwunden.

Tabelle 21.

Vergleich der molekularen Leitfähigkeit von KJ in Methylalkohol, in Äthylalkohol und in einem 50%igen Gemisch beider Lösungsmittel bei 0°.

v	64	128	256	512	1024
μ_v Methylalkohol	59·32	63·88	67·73	69·85	71·23
μ_v Gemisch	36·74	39·46	41·93	44·46	46·89
μ_v Äthylalkohol	19·12	21·36	22·66	25·00	27·43

Tabelle 22.

Vergleich der molekularen Leitfähigkeiten von KJ in Methylalkohol, in Äthylalkohol und in einem 50%igen Gemisch beider Lösungsmittel bei 25°.

v	64	128	256	512	1024
μ_v Methylalkohol	82·87	88·49	93·73	98·36	102·0
μ_v Gemisch	54·18	58·52	62·13	65·93	69·61
μ_v Äthylalkohol	29·40	33·02	36·02	38·63	41·35

Aus den beiden letzten Tabellen ist ersichtlich, dass in Gemischen von Methyl- und Äthylalkohol kein Minimum der Leitfähigkeit auftritt; die Leitfähigkeitswerte in den gemischten Lösungsmitteln nähern sich im Gegenteil den Mittelwerten aus den Leitfähigkeiten der reinen Lösungsmittel.

---

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 31 (1898).

Ammoniumbromid.

Das Salz wurde sorgfältig umkristallisiert und hinterliess beim Sublimieren keinen Rückstand. Es wurde gut getrocknet und im Exsikkator aufbewahrt. Alle Ausgangslösungen wurden durch direkte Wägung hergestellt.

Tabelle 23.

Molekulare Leitfähigkeit von NH_4Br in Wasser.

Ammoniumbromid NH_4Br. Molekulargewicht 98·04.

v	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	74·22	75·23	76·62	77·49	77·78
μ_v 25°	135·3	138·6	141·2	143·5	145·6

Tabelle 24.

Molekulare Leitfähigkeit von NH_4Br in Methylalkohol.

v	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	58·71	63·16	66·45	68·51	70·40
μ_v 25°	79·56	85·80	90·88	94·99	98·24

Die Werte für 25° in dieser Tabelle sind der Abhandlung von Zelinsky und Krapiwin entnommen.

Tabelle 25.

Molekulare Leitfähigkeit von NH_4Br in Äthylalkohol.

v	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	16·71	18·83	19·66	22·66	22·88

Tabelle 26.

Molekulare Leitfähigkeit von NH_4Br in Methylalkohol (50 %) und Wasser.

v	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	34·85	35·78	36·36	37·11	37·49

Tabelle 27.

Molekulare Leitfähigkeit von NH_4Br in Äthylalkohol (50 %) und Wasser.

v	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	19·42	19·89	20·09	20·70	21·50

Tabelle 28. Molekulare Leitfähigkeit von NH_4Br in Methylalkohol (50 %) und Äthylalkohol.

v	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	34·15	38·40	39·75	41·06	42·00

Tabelle 29.

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von NH_4Br in Wasser (0—25°).

v	64	128	256	512	1024
Temperaturkoeffizient	2·44	2·54	2·58	2·64	2·71

Tabelle 30.

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von NH_4Br in Methylalkohol 0—25°.

v	64	128	256	512	1024
Temperaturkoeffizient	0·834	0·906	0·977	1·059	1·114

Tabelle 31.

Vergleich der molekularen Leitfähigkeiten von NH_4Br in Wasser, in Methylalkohol und in einem 50%igen Gemisch beider Lösungsmittel bei 0°.

v	64	128	256	512	1024
μ_v 0° Wasser	74·32	75·23	76·62	77·49	77·78
μ_v 0° Gemisch	34·85	35·78	36·36	37·11	37·49
μ_v 0° Methylalkohol	58·71	63·16	66·45	68·51	70·40

Tabelle 32.

Molekulare Leitfähigkeit von NH_4Br ($v = 64$) in Methylalkohol, Wasser und Gemischen dieser Lösungsmittel bei 0°.

% Alkohol	0	20	50	65	80	100
μ_v 0°	74·22	47·96	34·85	34·68	40·55	58·71

Es zeigt sich hier praktisch das gleiche Verhalten, wie im Falle des Kaliumjodids. Bei dem NH_4Br scheint der Minimalwert der Leitfähigkeit bei einem Alkoholgehalt von 50% erreicht zu sein.

Strontiumjodid.

Das hier benutzte Strontiumjodid wurde in der folgende Weise getrocknet. Es wurde mit etwas Ammoniumjodid in einem Strom von reinem, trockenem Wasserstoff sorgfältig erhitzt, bis das ganze Wasser und NH_4J entfernt war. Nach dem Abkühlen im Wasserstoffstrom wurde das Salz sofort gelöst. Die Lösungen waren völlig neutral und zeigten mit Stärkelösung nicht die mindeste Färbung. Von Ammoniumsalzen war nicht die geringste Spur nachweisbar. Die Lösungen wurden in gut verschlossenen Flaschen im Dunkeln aufbewahrt.

Tabelle 33.

Molekulare Leitfähigkeit von SrJ_2 in Wasser.

Strontiumjodid, SrJ_2 Molekulargewicht 341·3

v	32	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	113·1	117·7	122·1	126·0	129·8	132·6
μ_v 25°	205·3	214·5	223·1	231·8	240·2	245·9

Tabelle 34.

Molekulare Leitfähigkeit von SrJ_2 in Methylalkohol.

v	32	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	75·82	85·01	94·76	104·4	114·0	123·4
μ_v 25°	101·4	115·3	128·6	141·4	153·9	166·3

Tabelle 35.

Molekulare Leitfähigkeit von SrJ_2 in Äthylalkohol.

v	32	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	17·44	20·28	23·66	27·00	32·07	36·01
μ_v 25°	24·00	28·88	33·53	38·88	46·13	51·25

Tabelle 36.

Molekulare Leitfähigkeit von SrJ_2 in Propylalkohol.

v	32	64	128	256
μ_v 0°	4·70	5·62	6·52	7·41
μ_v 25°	7·58	8·84	10·20	11·32

Tabelle 37.

Molekulare Leitfähigkeit von SrJ_2 in Methylalkohol (25 %) und Wasser.

v	32	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	63·06	66·05	68·62	70·98	73·10	75·51
μ_v 25°	131·3	138·5	145·3	152·3	157·4	161·9

Tabelle 38. Molekulare Leitfähigkeit von SrJ_2 in Methylalkohol (50 %) und Wasser.

v	32	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	50·19	52·61	55·05	57·18	—	61·03
μ_v 25°	103·8	109·9	115·3	120·1	124·3	128·5

Tabelle 39.

Molekulare Leitfähigkeit von SrJ_2 in Methylalkohol (75 %) und Wasser.

v	32	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	55·53	59·24	62·85	66·68	69·98	73·22
μ_v 25°	98·09	104·8	111·4	118·0	124·8	131·4

Tabelle 40.

Molekulare Leitfähigkeit von SrJ_2 in Äthylalkohol (50 %) und Wasser.

v	32	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	28·32	29·72	31·25	32·23	33·22	34·16
μ_v 25°	72·51	76·89	80·21	83·21	86·44	89·32

Tabelle 41.

Molekulare Leitfähigkeit von SrJ_2 in Propylalkohol (50 %) und Wasser.

v	32	64	128	256
μ_v 0°	27·40	28·63	29·83	30·98
μ_v 25°	67·67	71·63	75·44	79·32

Tabelle 42.

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von SrJ_2 in Wasser (0—25°).

v	32	64	128	256	512	1024
Temperaturkoeffizient	3·29	3·87	4·04	4·23	4·42	4·53

Tabelle 43. Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von SrJ_2 in Methylalkohol (0—25°).

v	32	64	128	256	512	1024
Temperaturkoeffizient	1·02	1·21	1·35	1·48	1·60	1·72

Tabelle 44. Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von SrJ_2 in Äthylalkohol (0—25°).

v	32	64	128	256	512	1024
Temperaturkoeffizient	0·262	0·344	0·396	0·475	0·562	0·610

Tabelle 45. Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von SrJ_2 in Propylalkohol (0—25°).

v	32	64	128	256
Temperaturkoeffizient	0·115	0·129	0·147	0·156

Tabelle 46. Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von SrJ_2 in verschiedenen Gemischen von Methylalkohol und Wasser.

v	32	64	128	256	512	1024
25 %	2·73	2·90	3·07	3·25	3·37	3·45
50 %	2·14	2·29	2·41	2·52	2·59	2·70
75 %	1·70	1·82	1·94	2·05	2·19	2·33

Tabelle 47. Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von SrJ_2 in Äthylalkohol (50%) und Wasser (0—25°).

v	32	64	128	256	512	1024
Temperaturkoeffizient	1·77	1·89	1·96	2·04	2·13	2·21

Tabelle 48. Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von SrJ_2 in Propylalkohol (50%) und Wasser (0—25°).

v	32	64	128	256
Temperaturkoeffizient	1·61	1·72	1·82	1·93

Tabelle 49. Vergleich der molekularen Leitfähigkeit von SrJ_2 in Wasser, Methylalkohol und Gemischen dieser Lösungsmittel bei 0°.

v	0%	25%	50%	75%	100%
32	113·1	63·06	50·19	55·53	75·82
64	117·7	66·05	52·61	59·24	85·01
128	122·1	68·62	55·05	62·85	94·76
256	126·0	70·98	57·18	66·68	104·4
512	129·8	73·10	59·51	69·98	114·0
1024	132·6	75·51	61·03	73·22	123·4

Tabelle 50.

Vergleich der molekularen Leitfähigkeit von SrJ_2 in Wasser, Methylalkohol und Gemischen dieser Lösungsmittel bei 25°.

v	0%	25%	50%	75%	100%
32	205·3	131·3	103·8	98·09	101·4
64	214·5	138·5	109·9	104·8	115·3
128	223·1	145·3	115·3	111·4	128·6
256	231·8	152·3	120·1	118·0	141·4
512	240·2	157·4	124·3	124·8	153·9
1024	245·9	161·9	128·5	131·4	166·3

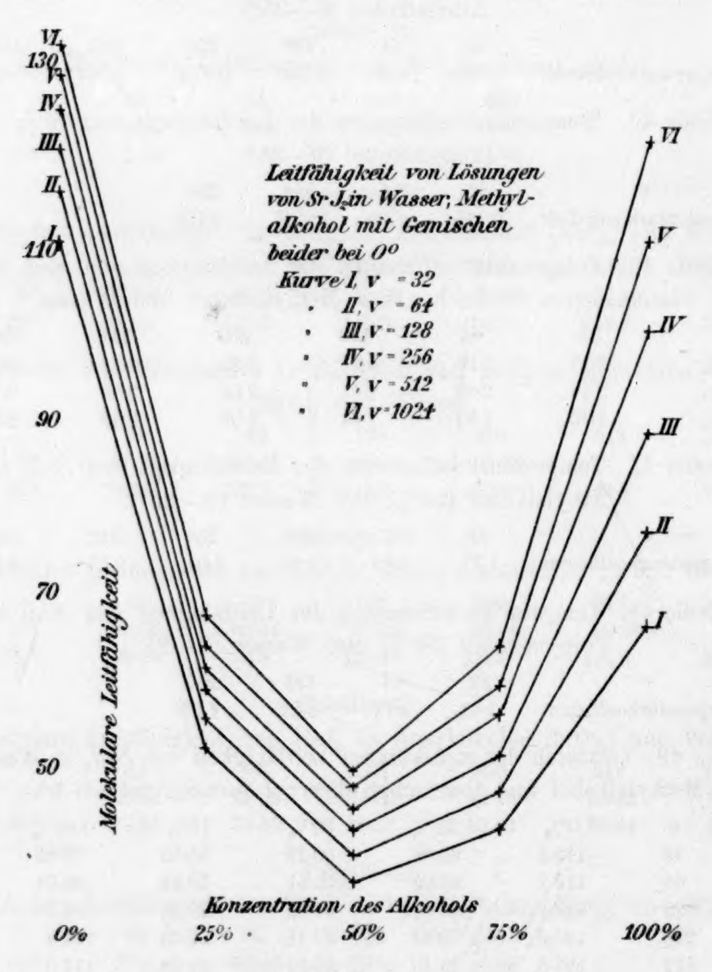


Fig. 4.

Fig. 4 gibt eine graphische Darstellung der in Tabelle 49 angeführten Werte. Es ist daraus zu entnehmen, dass die Kurve genau die gleiche Form hat, wie diejenige für *KJ* bei derselben Temperatur. Der Minimalwert wird ungefähr bei einem Alkoholgehalt von 50 % erreicht.

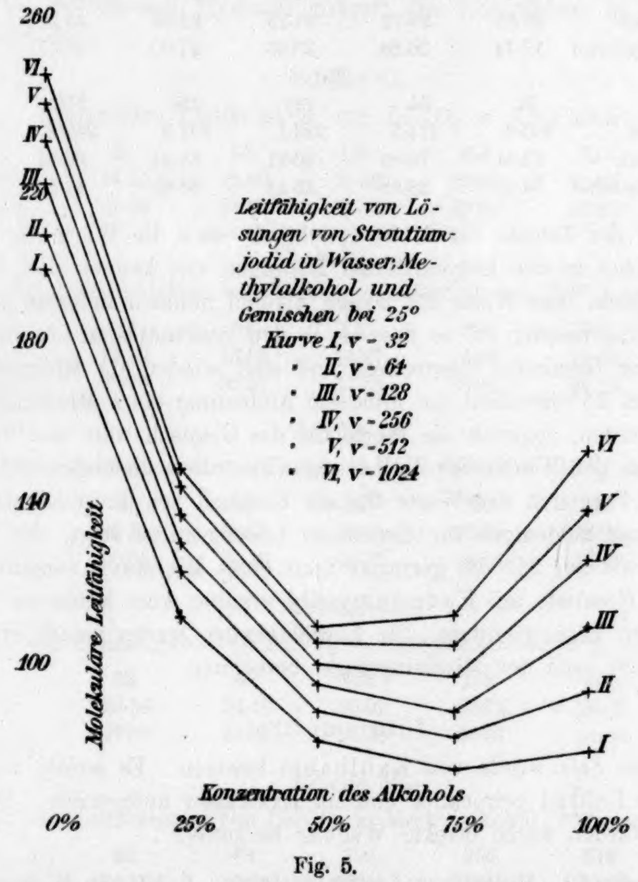


Fig. 5.

Die Werte der Tabelle 50 sind in Fig. 5 dargestellt. Wie daraus ersichtlich, geht der Temperatureinfluss dahin, dass das Minimum in der Kurve für $v = 32$ fast vollständig verschwindet, und bei den andern Verdünnungen ist das Minimum hier viel weniger ausgesprochen, als in den übrigen bisher angeführten Kurven. Die Erhöhung der Temperatur hat überdies eine Verschiebung des Minimums nach rechts zur Folge. Dasselbe findet sich hier bei einem Alkoholgehalt von ca. 65 bis 70 %.

Tabelle 51.

Vergleich der molekularen Leitfähigkeit von SrJ_2 in Wasser, Äthylalkohol und in einem 50%-igen Gemisch dieser Lösungen.

0°

v	32	64	128	256	512	1024
μ_v Wasser	113·1	117·7	122·1	126·0	129·8	132·6
μ_v Gemisch	28·32	29·72	31·25	32·23	33·22	34·16
μ_v Äthylalkohol	17·44	20·28	23·66	27·00	32·07	36·01

25°

v	32	64	128	256	512	1024
μ_v Wasser	205·3	214·5	223·1	231·8	240·2	245·9
μ_v Gemisch	72·51	76·89	80·21	83·21	86·44	89·32
μ_v Äthylalkohol	24·00	28·88	33·53	38·88	46·13	51·25

Aus der Tabelle für 0° ist ersichtlich, dass die Werte für reinen Äthylalkohol in den konzentrierten Lösungen viel kleiner sind, als für das Gemisch. Die Werte für reinen Alkohol nehmen indessen mit der Verdünnung rascher zu, so dass sie in den verdünntesten Lösungen die Werte der Gemische übertreffen, und sich wieder ein Minimum einstellt. Bei 25° ist nicht die mindeste Andeutung eines Minimalpunktes zu beobachten, obgleich die Werte für das Gemisch weit unterhalb des Mittels aus den Werten für die Lösungen im reinen Lösungsmittel liegen.

Ein Vergleich der Werte für ein Gemisch von Propylalkohol und Wasser mit denjenigen für die reinen Lösungsmittel zeigt, dass weder bei 0°, noch bei 25° die geringste Spur eines Minimums vorhanden ist.

Die Resultate mit Kadmiumjodid ergaben kein Minimum in den gemischten Lösungsmitteln. Die Leitfähigkeiten waren jedoch geringer, als sie sich nach der Mischungsregel berechnen.

Lithiumnitrat.

Dieses Salz wurde von Kahlbaum bezogen. Es wurde bei 150° in einem Luftbad getrocknet und im Exsikkator aufbewahrt. Die Lösungen wurden durch direkte Wägung hergestellt.

Tabelle 52. Molekulare Leitfähigkeit von $LiNO_3$ in Wasser.

Lithiumnitrat $LiNO_3$ Molekulargewicht 69·0

v	32	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	50·00	51·49	52·51	53·40	54·70	55·30
μ_v 25°	91·28	94·62	98·00	99·68	101·3	102·3

Tabelle 53. Molekulare Leitfähigkeit von $LiNO_3$ in Methylalkohol.

v	32	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	45·97	50·12	53·95	56·67	60·06	63·40
μ_v 25°	63·51	69·32	74·51	80·57	83·31	86·46

Aus diesen beiden Tabellen ist zu ersehen, dass bei 0° die Leitfähigkeit in Methylalkohol, obgleich sie anfänglich niedriger ist, als im Wasser, viel rascher zunimmt, so dass wir Lösungen in Methylalkohol erhalten, die ein grösseres Leitvermögen zeigen, als Lösungen von gleicher Konzentration in Wasser. Dies beruht wahrscheinlich auf der grossen Hydratationskraft des Lithiumions in wässeriger Lösung[1]).

Tabelle 54.

Molekulare Leitfähigkeit von $LiNO_3$ in Äthylalkohol.

v	32	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	14·29	15·60	17·52	19·39	21·36	23·29
μ_v 25°	21·99	24·85	27·72	30·84	33·25	35·52

Tabelle 55.

Molekulare Leitfähigkeit von $LiNO_3$ in Äthylalkohol (50%) und Wasser.

v	32	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	13·10	13·56	14·27	14·63	15·45	16·25
μ_v 25°	33·73	35·57	37·08	38·85	40·14	41·35

Tabelle 56.

Molekulare Leitfähigkeit von $LiNO_3$ in Methylalkohol (25%) und Wasser.

v	32	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	29·15	29·68	30·15	30·70	31·35	32·56
μ_v 25°	60·56	62·16	63·77	64·96	66·78	69·02

Tabelle 57.

Molekulare Leitfähigkeit von $LiNO_3$ in Methylalkohol (50%) und Wasser.

v	32	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	23·59	24·49	25·03	25·71	26·35	27·35
μ_v 25°	47·87	49·92	51·50	53·57	54·62	55·60

Tabelle 58.

Molekulare Leitfähigkeit von $LiNO_3$ in Methylalkohol (75%) und Wasser.

v	32	64	128	256	512	1024
μ_v 0°	26·67	27·95	28·66	29·51	30·64	31·91
μ_v 25°	47·06	49·52	51·64	54·36	56·68	58·56

Tabelle 59.

Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von $LiNO_3$ in Wasser (0—25°).

v	32	64	128	256	512	1024
Temperaturkoeffizient	1·67	1·72	1·82	1·85	1·86	1·88

[1]) Jones und Bassett, Amer. chem. Journ. **34**, 302 (1905). — Jones und Getman, Diese Zeitschr. **49**, 440 (1904).

Tabelle 60. Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von $LiNO_3$ in Methylalkohol (0—25°).

v	32	64	128	256	512	1024
Temperaturkoeffizient	0·702	0·768	0·822	0·956	0·930	0·922

Tabelle 61. Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von $LiNO_3$ in Äthylalkohol (0—25°).

v	32	64	128	256	512	1024
Temperaturkoeffizient	0·308	0·370	0·408	0·458	0·476	0·489

Tabelle 62.
Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in Methylalkohol (25, 50 und 75 %) und Wasser (0—25°).

v	32	64	128	256	512	1024
25 %	1·25	1·30	1·35	1·37	1·42	1·46
50 %	0·97	1·01	1·06	1·11	1·13	1·13
75 %	0·82	0·86	0·92	0·99	1·04	1·07

Tabelle 63.
Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von $LiNO_3$ in Äthylalkohol (50 %) und Wasser (0—25°).

v	32	64	128	256	512	1024
Temperaturkoeffizient	0·83	0·88	0·91	0·97	0·99	1·04

Tabelle 64.
Vergleich der molekularen Leitfähigkeit von $LiNO_3$ in Methylalkohol, Wasser und Gemischen dieser Lösungsmittel bei 0°.

v	0 %	25 %	50 %	75 %	100 %
32	50·00	29·15	23·59	26·67	45·97
64	51·49	29·68	24·49	27·95	50·12
128	52·51	30·15	25·03	28·66	53·95
256	53·40	30·70	25·71	29·51	56·67
512	54·70	31·35	26·35	30·64	60·06
1024	55·30	32·56	27·35	31·91	63·40

Tabelle 65.
Vergleich der molekularen Leitfähigkeit von $LiNO_3$ in Methylalkohol, Wasser und Gemischen dieser Lösungsmittel bei 25°.

v	0 %	25 %	50 %	75 %	100 %
32	91·83	60·56	47·87	47·06	63·51
64	94·62	62·16	49·92	49·52	69·32
128	98·00	63·77	51·50	51·64	74·51
256	99·68	64·96	53·57	54·36	80·57
512	101·3	66·78	54·62	56·68	83·31
1024	102·3	69·02	55·60	58·56	86·46

Bei der graphischen Darstellung (Fig. 6 und 7) ergeben diese Werte ähnliche Kurven wie Kalium- und Strontiumjodid. Der einzige erwähnenswerte Unterschied besteht in der Tatsache, dass bei 0° die molekulare Leitfähigkeit in Methylalkohol über diejenige in Wasser steigt.

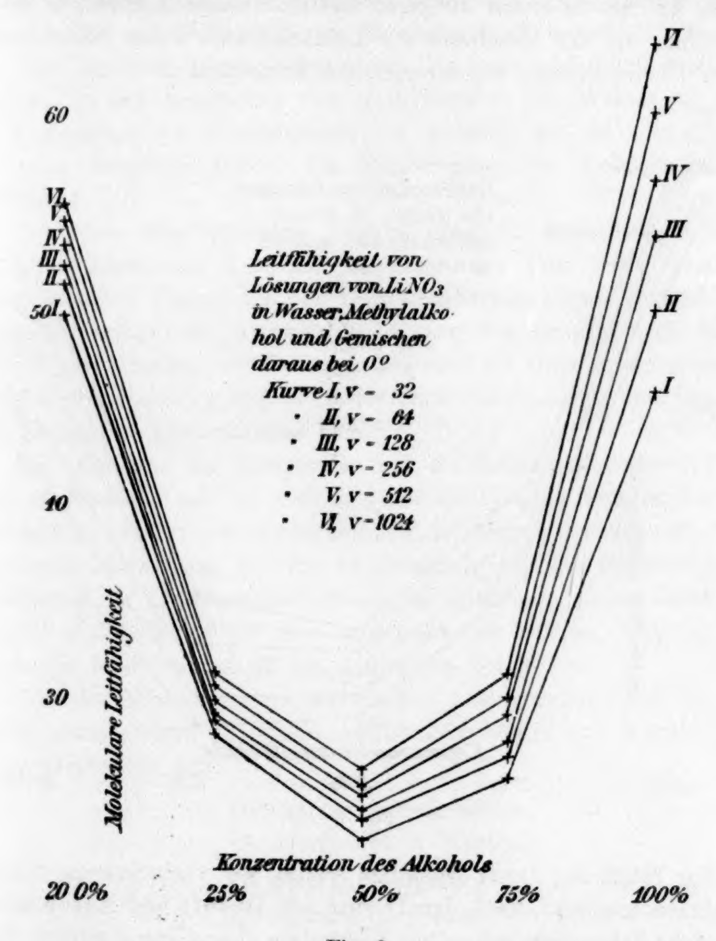


Fig. 6.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Untersuchung führt zu dem Schluss, dass der von Zelinsky und Krapiwin entdeckte Minimumpunkt sich nicht nur in Methylalkohol-Wassergemischen vorfindet, sondern eine viel allgemeinere Erscheinung ist. Dieses Leitfähigkeitsminimum hat sich mit Ausnahme von CdJ_2 bei allen Salzen gefunden, deren Lösungen in Ge-

mischen von Methylalkohol untersucht wurden. Äthylalkohol und Wasser zeigen bei 0° ein Minimum bei allen untersuchten Salzen. Bei 25° ist dieses Minimum verschwunden. Gemische von Methyl- und Äthylalkohol zeigen diese Erscheinung nicht, aber die Leitfähigkeit eines Salzes, welches in einem 50%igen Gemisch beider Alkohole gelöst ist, ist kleiner als der Mittelwert der Leitfähigkeiten dieses Salzes in den reinen Lösungsmitteln bei der gleichen Konzentration.

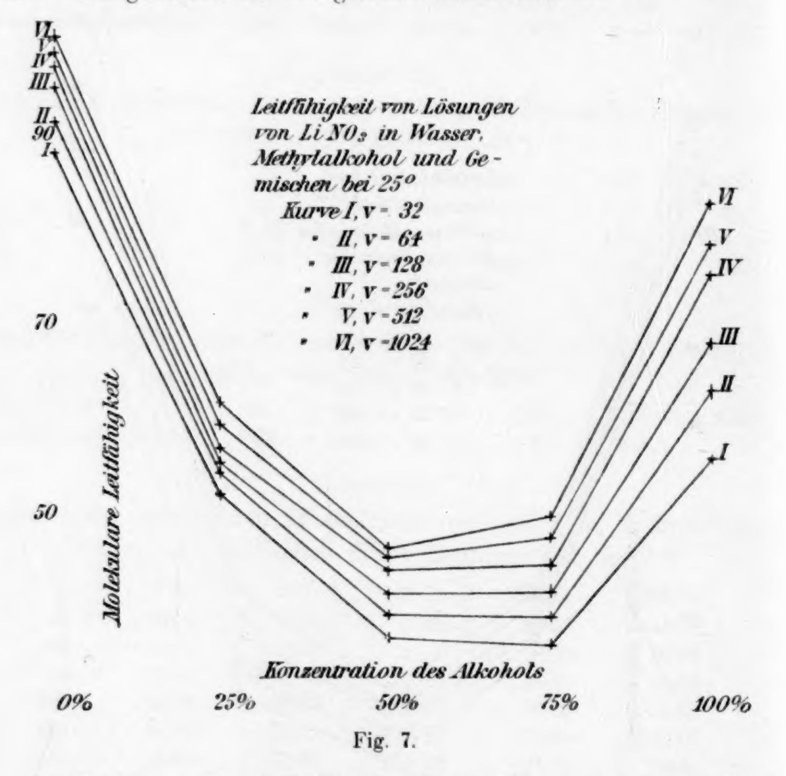


Fig. 7.

Zur Erklärung dieser Tatsachen wollen wir versuchsweise folgende Annahmen machen. Nach der Theorie von Dutoit und Aston können nur solche Substanzen auf gelöste Elektrolyte dissociierend wirken, deren Moleküle polymerisiert sind. Wenn dies zutrifft, so ist es wahrscheinlich (da diejenigen Substanzen, die gelöste Elektrolyte dissociieren, auch gewöhnlich ein normales Molekulargewicht für gelöste Nichtelektrolyte zeigen), dass dieser Zerfall des polymerisierten Moleküls am besten durch ein anderes komplexes Molekül herbeigeführt werden kann. Daraus folgt, dass die Wirkung der Mischung zweier associierter Lösungsmittel in einer Verminderung der Association eines oder beider Lösungsmittel,

bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes, bestehen wird. In solcher Weise sollten sich Gemische von Wasser mit Methyl- oder Äthylalkohol oder Gemische von Methyl- und Äthylalkohol verhalten. In diesen Fällen sollten wir, da die Moleküle weniger associiert sind, als in den reinen Lösungsmitteln, eine geringere Leitfähigkeit gelöster Elektrolyte erwarten, als sie sich nach der Mischungsregel berechnet. In allen von uns benutzten Lösungsmitteln ist dies auch tatsächlich beobachtet worden. In den Gemischen von Methylalkohol und Wasser, in denen die Association der Komponenten am grössten ist, ist auch, gerade wie man erwarten sollte, die Erniedrigung der Leitfähigkeit am grössten.

Die oben ausgesprochene Ansicht, dass ein associiertes Lösungsmittel die Association eines andern vermindern kann, wird durch die experimentellen Ergebnisse der Gefrierpunktsmessungen gestützt. Die Molekulargewichte der Alkohole in Wasser, wie sie sich nach der Gefriermethode ergeben, sind normal, während die Oberflächenspannungsmethode von Ramsay und Shields unzweifelhaft zeigt, dass die Alkohole associierte Verbindungen sind.

Der Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeitsverminderung steht im Einklang mit der obigen Annahme. Da der Einfluss der Temperaturerhöhung in einer Verminderung der Association des associierten Lösungsmittels besteht, so wäre zu erwarten, dass die gegenseitige Beeinflussung der Lösungsmittel grösser bei niedriger, als bei hoher Temperatur sein sollte. Dass dies tatsächlich der Fall ist, zeigt ein Vergleich der Resultate bei 0° mit denjenigen bei 25°.

Um die Wirkung eines associierten Lösungsmittels auf die Association eines andern zu prüfen, bestimmten Jones und Murray[1]) das Molekulargewicht von:

{Wasser in Ameisensäure
{Ameisensäure in Wasser,

{Wasser in Essigsäure
{Essigsäure in Wasser,

{Ameisensäure in Essigsäure
{Essigsäure in Ameisensäure

in einem verhältnismässig weiten Konzentrationsbereich. Einige ihrer Resultate sind unten angeführt. Unter Normalkonzentration ist die Anzahl Grammoleküle in 1000 g-Lösungsmittel zu verstehen.

---

[1]) Amer. chem. Journ. **30**, 193 (1903).

Tabelle 66. Wasser in Essigsäure.

g Essigsäure	g Wasser	Normalkonz.	Erniedrigung	Molekulargew.
39·68	0·454	0·64	2·06°	21·7
38·32	0·514	0·75	2·38	22·0
38·32	0·820	1·19	3·58	23·3
39·68	0·947	1·33	3·93	23·7
39·68	1·547	2·17	5·89	25·8
39·68	2·061	2·89	7·45	27·2
39·68	2·541	3·56	8·79	28·4
38·32	2·637	3·82	9·33	28·8
39·68	2·992	4·19	9·95	29·6
39·68	3·870	5·42	12·11	31·4
39·68	4·686	6·56	14·00	32·9
39·68	5·589	7·83	16·04	34·2
39·68	6·472	9·06	17·86	35·6
39·68	7·566	10·59	20·07	37·1
39·68	8·559	11·98	22·00	38·2
39·68	9·032	12·65	22·90	38·8

Tabelle 67. Essigsäure in Ameisensäure.

g Ameisensäure	g Wasser	Normalkonz.	Erniedrigung	Molekulargew.
40·35	0·433	0·18	0·48°	61·9
34·23	1·018	0·50	1·27	64·9
40·35	1·593	0·66	1·65	66·3
34·72	1·835	0·88	2·16	67·8
34·23	2·253	1·10	2·67	68·4
38·49	2·873	1·24	2·98	69·4
34·72	3·968	1·90	4·45	71·1
38·49	6·464	2·80	6·29	74·0
34·72	10·708	5·14	10·97	77·9
34·23	10·764	5·24	11·16	78·0
34·23	18·838	9·17	18·19	83·8

Die obigen, der Arbeit von Jones und Murray entnommenen Resultate zeigen, dass Association einer Flüssigkeit, welche in einer andern associierten Flüssigkeit aufgelöst ist, mit steigender Verdünnung abnimmt. Alle von Jones und Murray erhaltenen Resultate führen zu der gleichen Schlussfolgerung.

Untersuchung von Carroll.

Der erste Teil dieser Arbeit ist eine Fortsetzung der Untersuchung von Jones und Lindsay.

Apparate.

Die Leitfähigkeit wurde nach der Kohlrauschschen Methode gemessen. Die Widerstände waren auf 0·04% genau. Die Leitfähig-

keitsgefässe, von der Form, wie sie Jones und Lindsay verwandten, wurden mit $^1/_{50}$- und $^1/_{500}$-norm. *KCl*-Lösung geeicht. Gefässe, die zur Messung der Leitfähigkeit der Lösungsmittel oder der stark verdünnten Lösungen dienten, wurden in der von Whetham empfohlenen Weise[1]) behandelt. Die Elektroden wurden zunächst in der üblichen Weise platiniert und darauf in der Gebläseflamme auf hohe Temperaturen erhitzt. Wie Whetham angibt, stellte sich heraus, dass der gewöhnliche Überzug von Platinschwarz trotz sorgsamen und anhaltenden Auswaschens Spuren von Salz zurückhielt, die langsam in Lösung gehen. Auch die Oxydationswirkung des Platinschwarzes wird auf diese Weise vermieden. Für die erwähnten Zwecke können Elektroden dieser Art nicht warm genug empfohlen werden. Das Tonminimum ist ebenso gut wie bei den gewöhnlichen.

Der 25°-Thermostat hatte die übliche Gestalt, das 0°-Bad die von Jones und Lindsay am Anfang dieser Abhandlung angegebene Form. Ein in letzteres eingesetztes Leitfähigkeitsgefäss konnte beliebig lange auf 0·02 bis 0·05° konstant erhalten werden. Alle Massgefässe waren sorgfältig geeicht.

Lösungsmittel.

Wasser, Methyl- und Äthylalkohol wurden in ähnlicher Weise gereinigt, wie im ersten Teil der Arbeit angegeben. Die Leitfähigkeit des Methylalkohols betrug gewöhnlich 1 bis $2 . 10^{-6}$, diejenige des Äthylalkohols war geringer.

Herstellung der Lösungen.

Die Bezeichnungsweise des Alkoholgehaltes der Lösungen und die Art ihrer Herstellung und Verdünnung sind die gleichen, wie im ersten Teil der Arbeit. Bei der Verdünnung wurde die Temperatur der Kalibrierung auf einige Zehntelgrade innegehalten.

Leitfähigkeitsmessungen.

Die Konstanten der Leitfähigkeitsgefässe wurden in Intervallen von wenigen Tagen geprüft. Die in den Tabellen angegebenen Leitfähigkeitswerte sind die Mittel aus drei bis acht mit verschiedenen Widerständen gemessenen Werten. Die Angaben bedeuten immer molekulare Leitfähigkeiten.

---

[1]) Phil. Trans. **94**, A, 321 (1900); Diese Zeitschr. **33**, 346 (1900).

Natriumjodid.

Das Salz wurde drei Tage lang bei einer Temperatur von 110 bis 130° in einem Luftbad getrocknet. Diese Behandlung erwies sich als notwendig, um Gewichtskonstanz zu erzielen.

Die Ausgangslösungen wurden durch direkte Wägung hergestellt.

Tabelle 68.

Leitfähigkeit von *NaJ* in Wasser bei 0 und 25°.

v	32	64	128	256	512
μ_v 0°	57·46	59·37	60·71	62·35	64·28
μ_v 25°	106·0	109·35	112·44	115·5	118·08
Temperaturkoeffizient	1·942	2·000	2·069	2·126	2·152

Tabelle 69.

Leitfähigkeit von *NaJ* in 25%igem Methylalkohol bei 0 und 25°.

v	32	64	128	256	512
μ_v 0°	33·63	34·68	35·63	36·73	37·83
μ_v 25°	70·62	72·77	73·78	74·32	74·98
Temperaturkoeffizient	1·48	1·52	1·53	1·504	1·49

Die Werte bei 0° sind nicht für die Leitfähigkeit des Lösungsmittels korrigiert.

Tabelle 70.

Leitfähigkeit von *NaJ* in 50%igem Methylalkohol bei 0 und 25°.

v	32	64	128	256	512
μ_v 0°	27·91	28·73	29·04	30·32	32·08
μ_v 25°	57·18	58·30	59·16	60·87	61·62
Temperaturkoeffizient	1·171	1·183	1·205	1·232	1·181

Tabelle 71.

Leitfähigkeit von *NaJ* in 75%igem Methylalkohol bei 0 und 25°.

v	32	64	128	256	512
μ_v 0°	31·70	33·08	34·16	34·72	35·00
μ_v 25°	56·50	59·47	61·49	62·74	63·77
Temperaturkoeffizient	0·992	1·056	1·093	1·121	1·151

Tabelle 72.

Leitfähigkeit von *NaJ* in 100%igem Methylalkohol bei 0 und 25°.

v	32	64	128	256	512
μ_v 0°	51·09	55·95	58·89	61·02	62·56
μ_v 25°	72·03	77·63	82·70	86·19	88·27
Temperaturkoeffizient	0·838	0·867	0·955	1·009	1·026

Tabelle 73.

Vergleich der Leitfähigkeiten bei 0°.

v	0%	25%	50%	75%	100%
32	57·46	33·63	27·91	31·70	51·09
64	59·37	34·68	28·73	33·08	55·95
128	60·71	35·63	29·04	34·16	58·89
256	62·35	36·73	30·32	34·72	61·02
512	64·28	37·83	32·08	35·00	62·56

Tabelle 74.

Vergleich der Leitfähigkeiten bei 25°.

v	0%	25%	50%	75%	100%
32	106·0	70·62	57·18	56·50	72·03
64	109·35	72·77	58·30	59·47	77·63
128	112·44	73·78	59·16	61·49	82·76
256	115·49	74·33	60·87	62·74	86·19
512	118·08	74·98	61·62	63·77	88·27

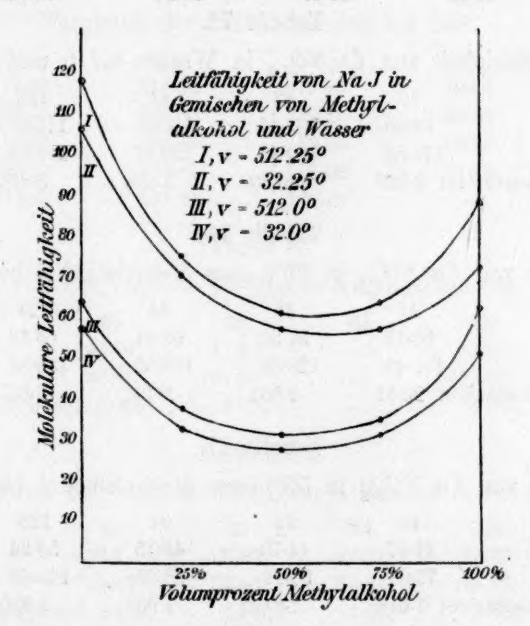


Fig. 8.

Aus den in Tabelle 73 und 74 angegebenen Werten und der Fig. 8 ist klar ersichtlich, dass *NaJ* in Gemischen von Methylalkohol und Wasser ein Leitfähigkeitsminimum zeigt. In der Figur sind nur die Kurven für zwei Verdünnungen bei den beiden Versuchstemperaturen gezeichnet, da sonst die Linien zu eng beieinander liegen würden.

Das Minimum ist, wie bei Jones und Lindsay in ähnlichen Fällen, ausgesprochener bei 0° als bei 25°. Auch der gleiche Einfluss der Temperatur und der Konzentration auf die Lage des Minimums erscheint hier wieder. Bei 25°, $v = 32$, ist der Minimalwert in der Tabelle in dem 75°/₀igen Gemisch, oberhalb dieser Verdünnung finden sich die Minimalwerte nur in dem 50°/₀-Gemisch. Bei 0° scheint sich das Minimum ausschliesslich in dem 50°/₀-Gemisch zu zeigen.

Calciumnitrat.

Das benutzte Salz war von Kahlbaum bezogen. Es liess sich besonders schwer entwässern. Mehrtägiges Erhitzen auf 130—140° war notwendig, um es auf konstantes Gewicht zu bringen. Diese Behandlung verursachte keine merkliche Zersetzung. Alle Ausgangslösungen wurden durch direkte Wägung hergestellt.

Tabelle 75.

Leitfähigkeit von $Ca(NO_3)_2$ in Wasser bei 0 und 25°.

v	16	32	64	128	256
μ_v 0°	94·33	102·47	108·35	113·59	118·02
μ_v 25°	177·56	189·45	199·24	209·93	215·93
Temperaturkoeffizient	3·329	3·440	3·636	3·854	3·916

Tabelle 76.

Leitfähigkeit von $Ca(NO_3)_2$ in 25°/₀igem Methylalkohol bei 0 und 25°.

v	16	32	64	128	256
μ_v 0°	53·17	57·30	59·81	63·39	66·19
μ_v 25°	111·45	120·63	128·95	136·81	141·45
Temperaturkoeffizient	2·331	2·533	2·766	2·937	3·010

Tabelle 77.

Leitfähigkeit von $Ca(NO_3)_2$ in 50°/₀igem Methylalkohol bei 0 und 25°.

v	16	32	64	128	256
μ_v 0°	41·07	44·70	49·15	53·94	54·82
μ_v 25°	79·04	90·11	98·35	103·68	109·19
Temperaturkoeffizient	1·518	1·816	1·968	1·990	2·175

Tabelle 78.

Leitfähigkeit von $Ca(NO_3)_2$ in 75°/₀igem Methylalkohol bei 0 und 25°.

v	16	32	64	128
μ_v 0°	39·59	43·60	48·85	51·90
μ_v 25°	70·06	80·16	89·98	97·72
Temperaturkoeffizient	1·219	1·462	1·645	1·883

Tabelle 79.

Leitfähigkeit von $Ca(NO_3)_2$ in 100%igem Methylalkohol bei 0 und 25°.

v	16	32	64	128	256
μ_v 0°	—	31·30	37·27	46·66	55·17
μ_v 25°	32·79	41·88	50·79	60·52	73·98
Temperaturkoeffizient	—	0·423	0·541	0·555	0·752

Tabelle 80.

Vergleich der Leitfähigkeiten bei 0°.

v	0%	25%	50%	75%	100% CH_3OH
16	94·33	53·17	41·07	39·59	—
32	102·47	57·30	44·70	43·60	31·30
64	108·35	59·81	49·15	48·85	37·27
128	113·59	63·39	53·94	51·90	46·66
256	118·02	66·10	54·82	—	55·17

Tabelle 81.

Vergleich der Leitfähigkeiten bei 25°.

v	0%	25%	50%	75%	100% CH_3OH
16	177·56	111·45	79·04	70·06	32·79
32	189·45	120·63	90·11	80·16	41·88
64	199·24	128·95	98·35	89·98	50·79
128	209·93	136·81	103·68	97·72	60·52
256	215·93	141·45	109·19	—	73·98

Tabelle 82.

Leitfähigkeit von $Ca(NO_3)_2$ in 25%igem Äthylalkohol bei 0 und 25°.

v	16	32	64	128	256
μ_v 0°	38·80	41·84	—	48·02	50·26
μ_v 25°	92·93	100·56	—	112·93	119·04
Temperaturkoeffizient	2·065	2·359	—	2·596	2·750

Tabelle 83.

Leitfähigkeit von $Ca(NO_3)_2$ in 50%igem Äthylalkohol bei 0 und 25°.

v	16	32	64	128	256
μ_v 0°	23·7	25·89	27·37	28·83	30·30
μ_v 25°	60·43	65·30	69·83	74·13	78·31
Temperaturkoeffizient	1·469	1·576	1·698	1·812	1·920

Tabelle 84.

Leitfähigkeit von $Ca(NO_3)_2$ in 75%igem Äthylalkohol bei 0 und 25°.

v	16	32	64	128	256
μ_v 0°	19·13	21·41	—	26·71	28·61
μ_v 25°	39·08	44·57	—	56·08	60·79
Temperaturkoeffizient	0·798	0·926	—	1·175	1·287

Tabelle 85.

Leitfähigkeit von $Ca(NO_3)_2$ in 100 %igem Äthylalkohol bei 0 und 25°.

v	16	32	64	128	256
μ_v 0°	4·89	7·11	8·59	10·74	12·48
μ_v 25°	7·08	9·57	12·43	15·47	18·57
Temperaturkoeffizient	0·088	0·098	0·153	0·189	0·244

Tabelle 86.

Vergleich der Leitfähigkeiten bei 0°.

v	0%	25%	50%	75%	100% C_2H_5OH
16	94·33	38·80	23·7	19·13	4·89
32	102·47	41·84	25·89	21·41	7·11
64	108·35	—	27·37	—	8·57
128	113·59	48·02	28·83	26·71	10·74
256	118·02	50·26	30·30	28·61	12·48

Tabelle 87.

Vergleich der Leitfähigkeiten bei 25°.

v	0%	25%	50%	75%	100% C_2H_5OH
16	177·56	92·93	60·43	39·08	7·08
32	189·45	100·56	65·30	44·57	9·57
64	199·24	—	69·83	—	12·43
128	207·93	112·93	74·13	56·08	15·47
256	215·93	119·04	78·31	60·79	18·57

Aus den Zahlen der Tabellen 80, 81, 86 und 87 ist ersichtlich, dass $Ca(NO_3)_2$ in keinem Falle das Minimum zeigt. Die Leitfähigkeit ist immer kleiner als das Mittel.

Dissociation in 50 %igem Methylalkohol.

In diesem Teil der Arbeit wurde bei der Herstellung der Lösungsmittel, Lösungen und Verdünnungen die äusserste Sorgfalt verwandt. Die Leitfähigkeitsgefässe wurden vor und nach jeder Versuchsreihe geeicht. Die Leitfähigkeiten der Lösungsmittel wurden genau bestimmt und die erforderlichen Korrektionen angebracht. Das Wasser und der Methylalkohol hatten eine Leitfähigkeit von nicht über 1.10^{-6}. Alle angeführten Zahlen sind die Mittel aus fünf bis zehn verschiedenen Werten.

Kaliumjodid.

Die erhaltenen Werte waren:

v	400	2000	4000
μ_v 25°	69·29	70·58	70·60

In der folgenden Tabelle sind zum Vergleich die Werte für Lösungen von KJ in Wasser und für solche in Methylalkohol angegeben. Erstere rühren von Ostwald, letztere von Carrara her.

Tabelle 88.

Leitfähigkeit von KJ in Wasser, Methylalkohol und 50%igem Methylalkohol bei 25°.

	H_2O	50% CH_3OH	CH_3OH
v	μ_v 25°	μ_v 25°	μ_v 25°
16	124·5	62·13	68·14
32	128·5	64·37	74·42
64	130·5	66·01	79·85
128	133·0	67·45	84·70
256	135·8	68·28	88·25
400	—	69·20	—
512	137·9	69·65	90·82
1024	140·9	70·55	93·07
2000	—	70·58	—
4000	—	70·60	—
∞	142·6	70·58	97·93

Die Dissociationsgrade sind in der folgenden Tabelle enthalten. Aus den eben angeführten Daten ist ersichtlich, dass in den Gemischen ein Grenzwert der Leitfähigkeit bei einer niedrigern Verdünnung erreicht wird, als in den reinen Lösungsmitteln.

Tabelle 89.

Dissociationsgrade von KJ in Wasser, Methylalkohol und 50%igem Methylalkohol.

	H_2O	50% CH_3OH	CH_3OH
v	α	α	α
16	0·873	0·880	0·697
32	0·900	0·912	0·762
64	0·915	0·936	0·818
128	0·931	0·956	0·868
256	0·953	0·968	0·904
512	0·967	0·987	0·931
1024	0·989	1·000	0·954

Eine Betrachtung dieser Tabelle zeigt, dass bei den entsprechenden Verdünnungen die aus der Leitfähigkeit berechnete Dissociation grösser ist in dem Gemisch als in Methylalkohol oder in Wasser allein. Das einzige Lösungsmittel, für welches bisher ein

grösseres Dissociationsvermögen als das des Wassers mit Sicherheit erwiesen ist, ist die von Centnerszwer[1]) untersuchte verflüssigte Blausäure. Kaliumjodid war eine der benutzten Substanzen.

Natriumjodid.

Es wurden folgende Messungen ausgeführt:

v	500	2000	4000
μ_v 25°	60·92	61·72	61·65

Die folgende Tabelle vereinigt diese Werte mit den früher erhaltenen und mit denjenigen von Carrara (für Lösungen in Wasser und in Methylalkohol).

Tabelle 90.

Leitfähigkeit von NaJ in Wasser, Methylalkohol und 50 %igem Methylalkohol bei 25°.

	H_2O	50% CH_3OH	CH_3OH
v	μ_v 25°	μ_v 25°	μ_v 25°
32	106·0	57·18	68·75
64	109·3	58·30	73·11
128	112·4	59·16	77·31
256	115·5	60·87	79·90
512	118·1	61·27	82·15
2000	—	61·72	—
4000	—	61·65	—
∞	121·4	61·68	89·77

Wie ersichtlich, sind die Ergebnisse von demselben allgemeinen Charakter wie bei KJ.

Tabelle 91.

Dissociation von NaJ in Wasser, Methylalkohol und 50 %igem Methylalkohol.

	H_2O	50% CH_3OH	CH_3OH
v	α	α	α
32	0·865	0·927	0·766
64	0·901	0·946	0·816
128	0·917	0·959	0·861
256	0·949	0·987	0·890
512	0·971	0·993	0·915
2000	—	1·000	—
4000	1·000	1·000	—

[1]) Diese Zeitschr. **39**, 217 (1902).

Hier ist ebenso, wie bei KJ, die Dissociation in der Mischung am grössten.

Die folgenden Messungen wurden mit KBr in 50 %igem Methylalkohol angestellt.

v	250	1250	2500
μ_v 25°	65·78	69·26	69·35

Für $v = 250$ ist die Dissociation in Gemisch = 0·949.

Für $v = 256$ ist die Dissociation = 0·927 in Wasser und 0·806 in Methylalkohol, nach Ostwalds, resp. Carraras Messungen.

Tabelle 92.

Dissociation von NH_4Br in 50 %igem Methylalkohol.

v	16	32	64	128	256	512	1024
α	0·871	0·910	0·942	0·962	0·974	0·986	1·000

Die Werte der Dissociationskonstanten sind ungefähr die gleichen wie für KBr. Angaben über die Leitfähigkeit in wässerigen Lösungen waren nicht zu finden. Die Werte für Methylalkohol sind aus den Zahlen von Carrara berechnet, diejenigen für das Gemisch aus denjenigen von Zelinsky und Krapiwin.

Tabelle 93.

Dissociation von NH_4J in 50 %igem Methylalkohol.

v	16	32	64	128	256	512	1024
α	0·875	0·909	0·943	0·967	0·973	0·994	1·000

Hier sind die Werte ungefähr die gleichen wie für NH_4Br. Verlässliche Angaben über die Leitfähigkeit von NH_4J in wässeriger Lösung konnten nicht gefunden werden. Die Zahlen für das Gemisch stammen von Zelinsky und Krapiwin.

Aus den Resultaten von Jones und Lindsay ist es möglich, die Dissociation von $LiNO_3$ in einem 50 %igen Gemisch bei 0 und bei 25° zu berechnen, wenn man, wie in den andern Fällen, annimmt, dass bei $v = 1024$ vollständige Dissociation erreicht ist. Es ist bekannt, dass in wässerigen Lösungen die Lithiumsalze nicht so bald vollständig dissociiert sind, wie Kalium- oder Natriumsalze. Aus diesem Grunde ist den folgenden Resultaten weniger Wert beizulegen.

Tabelle 94.

Dissociation von $LiNO_3$ in 50 %igem Methylalkohol bei 0 und 25°.

v	32	64	128	256	512	1024
α 0°	0·863	0·899	0·915	0·944	0·963	1·000
α 25°	0·862	0·899	0·926	0·964	0·982	1·000

Wir neigen zu der Annahme, dass die weitgehende Dissociation in dem 50%igen Gemisch teilweise von der Bildung des Hydrates $CH_3OH.3H_2O$ herrühren kann.

Es ist von Interesse festzustellen, ob die Hypothese von Dutoit und Aston[1]) quantitativ für die hier betrachteten Fälle gilt. Nach dieser Hypothese soll das Dissociationsvermögen eines Lösungsmittels von seiner, nach der Oberflächenspannungsmethode von Ramsay und Shields[2]) bestimmbaren Association abhängen. Wenn diese Hypothese quantitativ zutrifft, lässt sie sich folgendermassen formulieren:

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{x}{x'},$$

wo α und α' die Dissociationsgrade der gelösten Stoffe, und x und x' die Associationsfaktoren der Lösungsmittel bedeuten.

Die Relation lässt sich in die Form bringen:

$$\frac{\alpha}{x} = \text{konst.}$$

Beim Vergleich von Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln sollte die gleiche Anzahl Mole des Elektrolyten in derselben Anzahl Mole der Lösungsmittel enthalten sein. Sollten z. B. Lösungen in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol verglichen werden, so müssten die Volumina ungefähr im Verhältnis 18 : 40 : 58 stehen.

Auf dieser Grundlage haben wir einen Vergleich angestellt zwischen KJ und NaJ in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol. Für die Äthylalkohollösungen wurden die Dissociationen aus den Daten von Völlmer berechnet. Die übrigen Zahlen wurden aus den vorhergehenden Tabellen entnommen.

Tabelle 95.

$\frac{\alpha}{x}$ für Kalium- und Natriumjodid in Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol bei 25°.

	H_2O $x = 3{\cdot}68$ Konstante	CH_3OH $x = 3{\cdot}43$ Konstante	C_2H_5OH $x = 2{\cdot}74$ Konstante	
KJ	24·9	25·3	24·9	
NaJ	23·5	23·7	23·6	v = 32, 64, 100
„	24·5	25·1	—	v = 64, 128
KBr	25·8	26·2	—	v = 128, 256

[1]) Compt. rend. **125**, 240 (1897).

[2]) Diese Zeitschr. **12**, 433 (1893).

In ähnlicher Weise lässt sich, wenn man annimmt, dass Dutoit und Astons Hypothese auch für 50%igen Methylalkohol gilt, der Associationsgrad des letztern berechnen. Setzt man die Konstante gleich 23·6 und das vergleichbare Volumen des Gemisches gleich 48, so kann man aus der Beziehung $\frac{a}{x} = 23{\cdot}6$, x berechnen. Wir haben $\frac{93{\cdot}7}{x} = 23{\cdot}6$, woraus $x = 3{\cdot}96$.

Ein Gemisch von 50 Vol.-% Methylalkohol und Wasser hat annähernd eine Zusammensetzung, die dem Hydrat $CH_3OH.3H_2O$ entspricht. Die Existenz der Alkoholhydrate ist aus andern Gründen wahrscheinlich gemacht worden. Es ist möglich, dass solche Hydrate vermöge ihrer Komplexität ein hohes Dissociationsvermögen besitzen. Die grössere Dissociation in dem 50%igen Gemisch kann auf die Bildung dieses Hydrates zurückzuführen sein, in welchem vier einfache Moleküle zu einem einzigen zusammentreten.

Ursache des Minimums.

Die ersten Beobachter des Leitfähigkeitsminimums, Zelinsky und Krapiwin, gaben keine befriedigende Erklärung desselben. Sie nahmen an, dass es durch die Bildung von Hydraten verursacht werden könnte. Die von Jones und Lindsay vorgeschlagene Erklärung ist schon angegeben worden.

Für die Annahme, dass ein associiertes Lösungsmittel die Association eines andern vermindern kann, haben wir experimentelle Beweise in den Ergebnissen der Gefrierpunktsmessungen. Die Molekulargewichte der Alkohole in Wasser ergeben sich nach der Gefriermethode als normal, während die Oberflächenspannungsmethode von Ramsay und Shields sicher zu dem Resultat führt, dass die Alkohole associierte Verbindungen sind.

Der Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeitserniedrigung steht im Einklang mit der obigen Annahme. Da die Wirkung einer Temperatursteigerung in einer Verminderung der Aggregation einer associierten Flüssigkeit besteht, ist zu erwarten, dass die gegenseitige Beeinflussung der beiden Lösungsmittel bei niedriger Temperatur grösser sein wird, als bei hoher. Dass dies der Fall ist, zeigt ein Vergleich der Resultate bei 0° mit denjenigen bei 25°.

Die von Jones und Lindsay gegebene Erklärung wurde später durch eine Untersuchung von Jones und Murray[1]) (vgl. S. 149—150)

[1]) Amer. chem. Journ. **30**, 193 (1903).

bestätigt. Sie zeigten durch Messung der Gefrierpunkte von Lösungen von Essigsäure, Ameisensäure und Wasser (Essigsäure in Ameisensäure, Ameisensäure in Essigsäure, Essigsäure in Wasser usw.), dass, wie wir gesehen haben, die Association eines Lösungsmittels augenscheinlich durch die Gegenwart eines associierten Lösungsmittels vermindert wird.

Zwei Faktoren bestimmen die Leitfähigkeit — Dissociationsgrad und Ionenbeweglichkeit. Eine Abnahme eines dieser Faktoren oder beider bewirkt eine Abnahme der Leitfähigkeit. Es ist gezeigt worden, dass die hier in Frage kommende Abnahme der Leitfähigkeit nicht auf Abnahme der Dissociation beruhen kann. Daher muss sie von einer Abnahme der Ionenbeweglichkeit herrühren.

Eine vollständige Erklärung des Leitfähigkeitsminimums wird über folgende Tatsachen Aufschluss geben müssen.

1. Die Erscheinung selbst.

2. Die Tatsache, dass die Erscheinung bei niedrigerer Temperatur ausgesprochener ist als bei höherer.

3. Die Tatsache, dass eine Temperaturerhöhung (und in manchen Fällen eine Konzentrationserhöhung) das Minimum nach einem alkoholreichern Gemisch zu verschiebt.

Es besteht eine enge Beziehung zwischen Viskosität oder der Fluidität eines Lösungsmittels und der Leitfähigkeit der in diesem gelösten Elektrolyte. Je grösser unter sonst gleichen Umständen die Fluidität, oder je geringer die Viskosität, umso grösser ist die Leitfähigkeit. Diese nahe Verwandtschaft zeigt sich auch in der Tatsache, dass für gewisse wässerige Lösungen die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Fluidität gleich sind. Der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Fluidität soll im letzten Teil dieser Abhandlung erörtert werden.

Über die Viskosität von Gemischen von Flüssigkeiten sind zahlreiche Versuche angestellt worden, besonders von Graham[1]), Noack[2]), Pagliani und Battelli[3]) und Traube[4]). Alle diese Forscher haben gefunden, dass die innere Reibung von Gemischen von verschiedenen Alkoholen mit Wasser viel grösser ist, als nach der Mischungsregel zu erwarten wäre. Trägt man die Viskositäten als Ordinaten, die Prozentgehalte der Gemische als Abszissen auf, so geht die Kurve durch ein

---

[1]) Lieb. Ann. **120**, 90 (1861).

[2]) Wied. Ann. **27**, 289 (1886).

[3]) Atti di R. Ac. delle Sc. d. Torino **20**, 607 (1885).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 871 (1889).

Maximum. Die Fluidität ist der reziproke Wert der Viskosität. Daher zeigt bei der graphischen Darstellung die Fluiditätskurve ein Minimum, und in allen Fällen ist natürlich die Fluidität geringer, als der nach der Mischungsregel berechnete Wert.

Die Gemische, in welchen sich das Leitfähigkeitsminimum zeigt, sind ungefähr dieselben, in welchen auch dieses Fluiditätsminimum auftritt. Wir geben daher die folgende Erklärung für das Leitfähigkeitsminimum:

Das Minimum der Leitfähigkeit wird in erster Linie durch die grosse Abnahme der Fluidität verursacht, welche eintritt, wenn die beiden Komponenten des Lösungsmittelgemisches vereinigt werden.

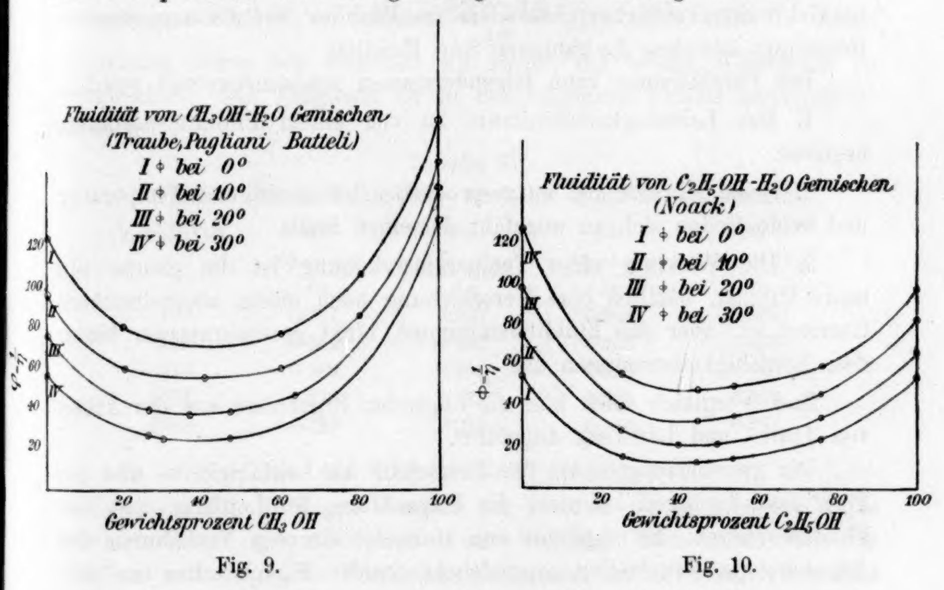


Fig. 9. Fig. 10.

Aus den Zahlen von Pagliani und Battelli und von Traube haben wir die Fluiditäten verschiedener Gemische von Methyl- und Äthylalkohol und Wasser für 0, 10, 20 und 30° berechnet und in der angegebenen Weise graphisch dargestellt (Fig. 9 und 10).

Aus der Betrachtung dieser Kurven geht hervor, dass für Gemische von Methylalkohol und Wasser bei 0° das Minimum der Fluidität bei dem Gemisch von 31 Gewichts-$^0/_0$ (resp. 37 Vol.-$^0/_0$) Alkohol liegt. Bei 20° weist das 40$^0/_0$ige Gemisch (46 vol.-$^0/_0$ig) das Fluiditätsminimum auf. Überdies ist die Fluiditätsabnahme bei der niedrigern Temperatur stärker ausgeprägt.

Für Gemische von Äthylalkohol und Wasser bei 0° liegt das Mini-

mum bei einem Gehalt von 34% (40 Vol.-%); bei 30° bei 50% (56 Vol.-%). Auch hier ist das Minimum ausgesprochener bei der niedrigern Temperatur.

Es ist zu beachten, dass die Änderung der Fluidität innerhalb eines beträchtlichen Intervalls sehr klein ist, besonders im Falle der Äthylalkohol-Wassergemische. Bei 30° ist die Änderung zwischen 30 und 60% sehr gering.

Wir haben allen Anforderungen, welche an eine vollständige Erklärung des Minimums gestellt werden können, erfüllt. Die beiden Erscheinungen verlaufen durchaus parallel. Sie sind entweder kausal verknüpft, oder sie haben eine gemeinsame Ursache. Die erste Annahme ist viel wahrscheinlicher, besonders im Hinblick auf die zugestandene Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Fluidität.

Der Parallelismus kann folgendermassen zusammengefasst werden:

1. Das Leitfähigkeitsminimum ist von einem Fluiditätsminimum begleitet.

2. Beide Minima sind ausgesprochener bei niedrigerer Temperatur, und beide finden sich an ungefähr derselben Stelle.

3. Die Wirkung einer Temperaturerhöhung ist die gleiche auf beide Minima, nämlich eine Verschiebung nach einem alkoholreichern Gemisch zu, aber das Fluiditätsminimum hinkt gewissermassen hinter dem Leitfähigkeitsminimum her.

Zum Vergleich seien hier die folgenden Ergebnisse aus der Arbeit von Jones und Lindsay angeführt.

Die zweckmässigste Art des Vergleichs der Leitfähigkeits- und der Fluiditätsänderungen ist nicht die Betrachtung der Leitfähigkeits- und Fluiditätskurven. Es empfiehlt sich vielmehr, die resp. Verhältnisse der Abnahme (in Bruchteilen ausgedrückt) beider Eigenschaften zu vergleichen, d. h. die Abweichungen von dem nach der Mischungsregel zu erwartenden Wert, ausgedrückt in Bruchteilen des letztern. Die theoretischen Mischungswerte lassen sich am besten graphisch berechnen.

Tabelle 96.

Variation (Abnahme) ($\Delta\mu_v$) der Leitfähigkeit (in Bruchteilen ausgedrückt) von KJ in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser bei 18°[1]).

Vol.-% C_2H_5OH	20	40	60	80
v	$\Delta\mu_v$	$\Delta\mu_v$	$\Delta\mu_v$	$\Delta\mu_v$
128	0·329	0·465	0·443	0·308
256	0·334	0·472	0·450	0·311

[1]) Die Leitfähigkeitswerte sind den Angaben von Cohen entnommen.

Vol.-% C_2H_5OH	20	40	60	80
v	$\Delta\mu_v$	$\Delta\mu_v$	$\Delta\mu_v$	$\Delta\mu_v$
512	0·340	0·481	0·463	0·334
1024	0·339	0·483	0·464	0·344
2048	0·340	0·482	0·464	0·343
Variation der Fluidität $\Delta\varphi$	0·461	0·627	0·601	0·466

Es ist ersichtlich, dass die Änderung der Fluidität in allen Fällen grösser ist, als die Leitfähigkeitsänderung. Die beiden Änderungen müssen miteinander verglichen werden, um festzustellen, wo die Wirkung der Fluiditätsänderung am grössten ist. Wären die beiden Wirkungen genau gleich, so müsste $\frac{\Delta\varphi - \Delta\mu}{\Delta\varphi}$ gleich Null sein. In dieser Beziehung haben wir demnach ein Mittel, die beiden Wirkungen zu vergleichen. Der Vergleich ist in der folgenden Tabelle durchgeführt worden.

Tabelle 97.

Vergleich der Leitfähigkeits- und der Fluiditätsänderungen.

% C_2H_5OH	20	40	60	80
v	$\frac{\Delta\varphi - \Delta\mu_v}{\Delta\varphi}$	$\frac{\Delta\varphi - \Delta\mu_v}{\Delta\varphi}$	$\frac{\Delta\varphi - \Delta\mu_v}{\Delta\varphi}$	$\frac{\Delta\varphi - \Delta\mu_v}{\Delta\varphi}$
128	0·287	0·258	0·263	0·339
256	0·282	0·247	0·258	0·333
512	0·239	0·231	0·232	0·283
1024	0·239	0·231	0·232	0·262
2048	0·239	0·231	0·232	0·262

Es ist klar, dass der Einfluss der Fluiditätsänderung auf die Leitfähigkeit in dem 40%igen Gemisch am grössten ist, da hier die Werte der Quotienten die niedrigsten Werte besitzen. Man sieht, dass der Einfluss mit steigender Verdünnung zunimmt, um schliesslich konstant zu werden.

Ähnliche Vergleichstabellen seien hier für Lösungen von KJ in Gemischen von Methylalkohol und Wasser bei 0 und 25° angegeben, wobei wir uns auf die Ergebnisse von Jones und Lindsay stützen.

Tabelle 98. Variation (Abnahme) der Leitfähigkeit von KJ in Gemischen von Methylalkohol und Wasser.

% CH_3OH		20	40	50	65	80
v		$\Delta\mu_v$	$\Delta\mu_v$	$\Delta\mu_v$	$\Delta\mu_v$	$\Delta\mu_v$
64	— 0°		0·479	0·494	0·456	
	25°	0·237	0·356	0·372	0·350	0·267
128	— 0°	0·361	0·507	0·510	0·478	
	25°	0·257	0·368	0·386	0·360	0·283

% CH_3OH		20	40	50	65	80
v		$\Delta \mu_v$	$\Delta \mu_v$	$\Delta \mu_v$	$\Delta \mu_v$	$\Delta \mu_v$
256	— 0°	0·365	0·509	0·502	0·486	
	25°	0·262	0·377	0·394	0·371	0·300
512	— 0°	0·366	0·510	0·513	0·489	
	25°	0·262	0·379	0·399	0·381	0·313
1024	— 0°	0·361	0·503	0·508	0·490	
	25°	0·262	0·379	0·402	0·386	0·320
	0°	0·543	0·695	0·695	0·682	
	25°		0·575			

Tabelle 99.

Vergleich der Fluiditäts- und Leitfähigkeitsänderung $\frac{\Delta\varphi - \Delta\mu_v}{\Delta\varphi}$.

% CH_3OH		20	40	50	65	80
v		$\frac{\Delta\varphi-\Delta\mu_v}{\Delta\varphi}$	$\frac{\Delta\varphi-\Delta\mu_v}{\Delta\varphi}$	$\frac{\Delta\varphi-\Delta\mu_v}{\Delta\varphi}$	$\frac{\Delta\varphi-\Delta\mu_v}{\Delta\varphi}$	$\frac{\Delta\varphi-\Delta\mu_v}{\Delta\varphi}$
64	— 0°		0·311	0·289	0·331	
	25°	0·354	0.309	0·304	0·329	0·385
128	— 0°	0·335	0·275	0·266	0·299	
	25°	0·300	0·285	0·276	0·321	0·346
256	— 0°	0·325	0·268	0·261	0·300	0·309
512	— 0°	0·326	0·266	0·262	0·282	
	25°	0·289	0·264	0·251	0·281	0·279
1024	— 0°	0·335	0·276	0·270	0·282	
	25°	0·286	0·264	0·246	0·272	0·262

Tabelle 100.

Änderung (Abnahme) der Leitfähigkeit von $LiNO_3$ in Gemischen von Methylalkohol und Wasser bei 0 und 25° (Jones und Lindsay).

		25%	50%	75% CH_3OH
v		$\Delta\mu_v$	$\Delta\mu_v$	$\Delta\mu_v$
32	— 0°	0·406	0·508	0·432
	25°	0·285	0·384	0·333
64	— 0°	0·417	0·518	0·443
	25°	0·296	0 392	0·345
128	— 0°	0·432	0·532	0·466
	25°	0·307	0·403	0·358
256	— 0°	0·436	0·535	0·472
	25°	0·314	0·406	0·362
512	— 0°	0·441	0·541	0·477
	25°	0·310	0·408	0·354
1024	— 0°	0·434	0·541	0·477
	25°	0·300	0·411	0·354
	— 0°	0·600	0·695	0·661
	25°	0·456	0·575	0·481

Tabelle 101.

Vergleich der Leitfähigkeits- und der Fluiditätsänderung

$\frac{\Delta\varphi - \Delta\mu_v}{\Delta\varphi}$ bei 0 und 25°.

v		25% $\frac{\Delta\varphi-\Delta\mu_v}{\Delta\varphi}$	50% $\frac{\Delta\varphi-\Delta\mu_v}{\Delta\varphi}$	75% CH_3OH $\frac{\Delta\varphi-\Delta\mu_v}{\Delta\varphi}$
32	— 0°	0·323	0·269	0·345
	25°	0·375	0·332	0·308
64	— 0°	0·305	0·255	0·330
	25°	0·351	0·318	0·283
128	— 0°	0·280	0·235	0·294
	25°	0·327	0·300	(0·255)
256	— 0°	0·273	0·230	0·284
	25°	0·311	0·294	(0·247)
512	— 0°	0·265	0·222	0·277
	25°	0·318	0·290	0·264
1024	— 0°	0·277	0·222	0·277
	25°	(0·344)	0·285	0·264

In den folgenden Tabellen sind die Daten für NaJ, welche auf unsere eigenen Messungen gestützt sind, angegeben.

Tabelle 102.

Veränderung (Abnahme) der Leitfähigkeit von NaJ in Gemischen von Methylalkohol und Wasser bei 0 und 25°.

v		25% $\Delta\mu_v$	50% $\Delta\mu_v$	75% CH_3OH $\Delta\mu_v$
32	— 0°	0·400	0·485	0·411
	25°	0·277	0·357	0·298
64	— 0°	0·406	0·505	0·419
	25°	0·283	0·378	0·310
128	— 0°	0·409	0·515	0·423
	25°	0·297	0·395	0·318
256	— 0°	0·408	0·508	0·433
	25°	0·313	0·395	0·330
512	— 0°	0·409	0·500	0·446
	25°	0·321	0·402	0·333

Tabelle 103.

Vergleich der Fluiditäts- und Leitfähigkeitsänderungen.

v		25% $\frac{\Delta\varphi - \Delta\mu_v}{\Delta\varphi}$	50% $\frac{\Delta\varphi - \Delta\mu_v}{\Delta\varphi}$	75% CH_3OH $\frac{\Delta\varphi - \Delta\mu_v}{\Delta\varphi}$
32	— 0°	0·333	0·302	0·378
	25°	0·392	0·379	0·384
64	— 0°	0·323	0·273	0·366
	25°	0·379	0·343	0·355
128	— 0°	0·320	0·260	0·360
	25°	0·348	0·318	0·339
256	— 0°	0·320	0·269	0·345
	25°	0·313	0·313	0·314
512	— 0°	0·320	0·281	0·325
	25°	0·296	0·301	0·308

Schliesslich soll hier ein Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit für verschiedene Elektrolyte und der Temperaturkoeffizienten der Fluidität für die verschiedenen Gemische folgen.

Die Volumina waren 1024 für KJ, $LiNO_3$ und SrJ_2; 256 für NaJ; 128 für CdJ_2 und 256 für $Ca(NO_3)_2$.

Wie man sieht, kommen die Temperaturkoeffizienten für KJ in dem 65%igen Gemisch einander am nächsten, für die andern Salze in dem 50%igen Gemisch.

Tabelle 104.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Fluidität für verschiedene Elektrolyte in Äthylalkohol—Wassergemischen.

	0%	35%	50%	75%	100% C_2H_5OH	
φ — 0°	55·39	22·8	14·15	25·6	55·5	
φ — 25°	112·00	60·7	41·77	55·1	85·88	
$\frac{1}{\varphi_{25}} \cdot \frac{\Delta\varphi}{\Delta t}$	0·0249	0·0250	0·0264	0·0216	0·0142	
$\frac{1}{\mu_{25}} \cdot \frac{\Delta\mu_v}{\Delta t}$ für:						
KJ $v = 1024$	0·0172		0·0237		0·0135	
$LiNO_3$ $v = 1024$	0·0184		0·0251		0·0138	
SrJ_2 $v = 1024$	0·0272		0·0247		0·0199	
$Ca(NO_3)_2$	0·0182	0·0233	0·0245	0·0210	0·0131	$v = 256$

Tabelle 105.

Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Fluidität für verschiedene Elektrolyte in Methylalkohol—Wassergemischen.

	25%	40%	50%	65%	75%	100%	
φ — 0°	30·6	27·0	27·8	34·5	39·75	131·3	— 3·8°
φ — 25°	69·04	63·4	60·65	68·9	81·83	182·1	— 25·4°
$\frac{1}{\mu_{25^0}} \cdot \frac{\Delta \mu}{\Delta t}$	0·0223	0·0230	0·0216	0·0200	0·0205	0·0123	
$\frac{1}{\mu_{25^0}} \cdot \frac{\Delta \mu_v}{\Delta t}$ für:							
KJ		0·0205	0·0197	0·0187		0·0121	
NaJ	0·0202		0·0202		0·0179	0·0117	
$LiNO_3$	0·0211		0·0203		0·0182	0·0118	$v = 256$
SrJ_2	0·0213		0·0210		0·0177	0·0104	
CdJ_2	0·0238		0·0220		0·0178		

Die Temperaturkoeffizienten der Gemische wurden aus Noacks Zahlen berechnet.

Aus den Angaben der Tabelle 104 lässt sich leicht berechnen, dass für die vier Salze KJ, $LiNO_3$, SrJ_2 und $Ca(NO_3)_2$ der Quotient $\frac{\mu_v}{\varphi}$ in den meisten Gemischen innerhalb 10% (5% bei $LiNO_3$) konstant ist. Das Gleiche gilt für Gemische von Methylalkohol und Wasser.

Diskussion der Resultate.

Der Wert des Quotienten $\frac{\Delta\varphi - \Delta\mu_v}{\Delta\varphi}$ ist ein Mass der Parallelität zwischen den beiden Erscheinungen, der Abnahme der Leitfähigkeit und der Abnahme der Fluidität. Wenn die Abnahme beider Eigenschaften die gleichen wären, so würde, unter sonst gleichen Bedingungen, der Quotient den Wert Null annehmen. Der Umstand, dass er nicht gleich Null wird, beweist, dass die Abnahme der Ionenbeweglichkeit, welche von der Fluiditätsabnahme herrührt, letzterer nicht proportional ist.

Eine Betrachtung sämtlicher Salze in den verschiedenen Gemischen lehrt, dass die Wirkung der erhöhten Viskosität auf die Leitfähigkeit in demjenigen Gemisch am grössten ist, in welchem das Leitfähigkeitsminimum auftritt.

Auch über den Einfluss der Temperaturänderung geben die Tabellen Aufschluss — besonders im Falle des $LiNO_3$. Bei 0° ist die maximale Wirkung in dem 50%igen Gemisch, bei 25° in dem 75%igen Gemisch.

In den beiden Tabellen 104 und 105 findet sich ein Vergleich der Temperaturkoeffizienten der Fluidität und der Leitfähigkeit mehrerer Elektrolyte in den verschiedenen Gemischen von Methylalkohol und Wasser und in Äthylalkohol und Wasser. In letzterm Falle sind die Zahlen etwas spärlich.

Aus Tabelle 105 ist ersichtlich, dass die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Fluidität, besonders für einige Salze, nicht wesentlich voneinander abweichen. Für KJ kommen sie sich in dem 65%igen Gemisch am nächsten, sie weichen dort nur um 7% voneinander ab. Bei den andern Salzen ist die Übereinstimmung in dem 50%igen Gemisch am besten, und die Unterschiede sind in keinem Fall grösser, als für KJ im 65%igen Gemisch, in manchen Fällen dagegen ist die Übereinstimmung bedeutend grösser (SrJ_2, CdJ_2).

In den Äthylalkoholgemischen von 50% differieren die Temperaturkoeffizienten ungefähr in demselben Masse wie in den Methylalkoholgemischen. Mit andern Worten, $\frac{\mu_v}{\varphi} = \text{konst.}$

Diese Tatsachen sind von wesentlicher Bedeutung, wie sich in dem letzten Teil dieser Abhandlung zeigen wird.

Wir gelangen demnach zur Schlussfolgerung, dass die Abnahme der Leitfähigkeit von Elektrolyten in binären Gemischen verschiedener Alkohole und Wasser, welche in manchen Fällen von einem Leitfähigkeitsminimum begleitet wird, primär durch eine Verminderung der Fluidität des Lösungsmittels verursacht wird, welche ihrerseits eine Verminderung der Ionenbeweglichkeit zur Folge hat.

Viskosität und Leitfähigkeit.

Den Viskositätskoeffizienten bezeichnen wir mit η. Die Fluidität einer Flüssigkeit ist der reziproke Wert der Viskosität, also $\frac{1}{\eta}$.

Dass zwischen der Viskosität eines Lösungsmittels und dem elektrischen Widerstande der Lösungen von Elektrolyten in diesem Lösungsmittel ein Zusammenhang besteht, ist seit langem bekannt. Es besteht also, wie wir auch sagen können, ein Parallelismus zwischen Fluidität und Leitfähigkeit. Die bisher festgestellten Beziehungen sind qualitativer Natur. Von bedeutend grösserer Wichtigkeit ist die Ermittlung einer quantitativen Beziehung. Wir werden zeigen, dass eine solche besteht, und wir schlagen die folgende Hypothese vor.

Die Leitfähigkeiten von vergleichbaren, äquivalenten Lösungen binärer Elektrolyte in gewissen Lösungsmitteln (Methyl- und Äthylalkohol, andern Alkoholen dieser Reihe, Aceton usw.) sind dem Viskositätskoeffizienten des Lösungsmittels umgekehrt und dem Associationsfaktor des Lösungsmittels direkt proportional. Im Falle, dass die Hypothese von Dutoit und Aston für das in Frage kommende Lösungsmittel nicht gilt, müssen für „Associationsfaktor des Lösungsmittels" die Worte: „Betrag der Dissociation des gelösten Stoffes", substituiert werden.

Die Hypothese lässt sich durch folgende Beziehung formulieren:

$$\frac{\mu_v . \eta}{x} = \text{konst.} \qquad \text{oder:} \qquad \frac{\mu_v . \eta}{a} = \text{konst.},$$

wo die Symbole die übliche Bedeutung haben.

Wenn $\mu_v = \mu_\infty$ wird, verwandelt sich obige Beziehung in:

$$\mu_v \eta = \text{konst.}$$

Die Bedeutung des Ausdrucks: „vergleichbare äquivalente Lösungen", bedarf einer Definition. Beim Vergleich wässeriger Lösungen sind diejenigen von gleicher Normalität (welche gleiche Anzahlen von Molen in gleichen Volumina enthalten) im strengen Sinne vergleichbar. Es ist einleuchtend, dass dies nicht der Fall ist, wenn wir Lösungen desselben Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln vergleichen. Um, streng genommen, vergleichbar zu sein, müssen zwei Lösungen die gleiche Anzahl Mole des Elektrolyten in der gleichen Anzahl Mole der verschiedenen Lösungsmittel gelöst enthalten, oder es müssen in diesem Falle gleiche Gewichtsmengen desselben Elektrolyten in solchen Volumina der Lösungsmittel gelöst sein, welche den Molekularvolumina der letztern proportional sind. Es ist klar, dass dies die einzig richtige Vergleichsbasis ist.

Vergleichbare Lösungen in Wasser und in Methylalkohol würden z. B. solche sein, die die gleiche Menge des Elektrolyten in 18 Volumina Wasser und in 40 Volumina Methylalkohol enthalten. Ähnlich würden sich im Falle von Methyl- und Äthylalkohol die Volumina wie 40 : 57·5 verhalten.

Zunächst haben wir die Änderung der Fluidität von Methyl- und Äthylalkohol mit der Temperatur graphisch dargestellt, indem wir die Fluiditäten als Ordinaten, die Temperaturen als Abszissen gewählt haben. Zum Zwecke des Vergleichs sind in derselben Figur die Leitfähigkeiten verschiedener binärer Elektrolyte in diesen beiden Lösungsmitteln graphisch zum Ausdruck gebracht. Da nur zwei Beobachtungen, bei 0

und bei 25° gemacht wurden, wird die Veränderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur durch eine gerade Linie dargestellt. Würden in den Zwischenpunkten Beobachtungsresultate zur Verfügung stehen, so hätte die Kurve wahrscheinlich einen gekrümmten Verlauf erhalten.

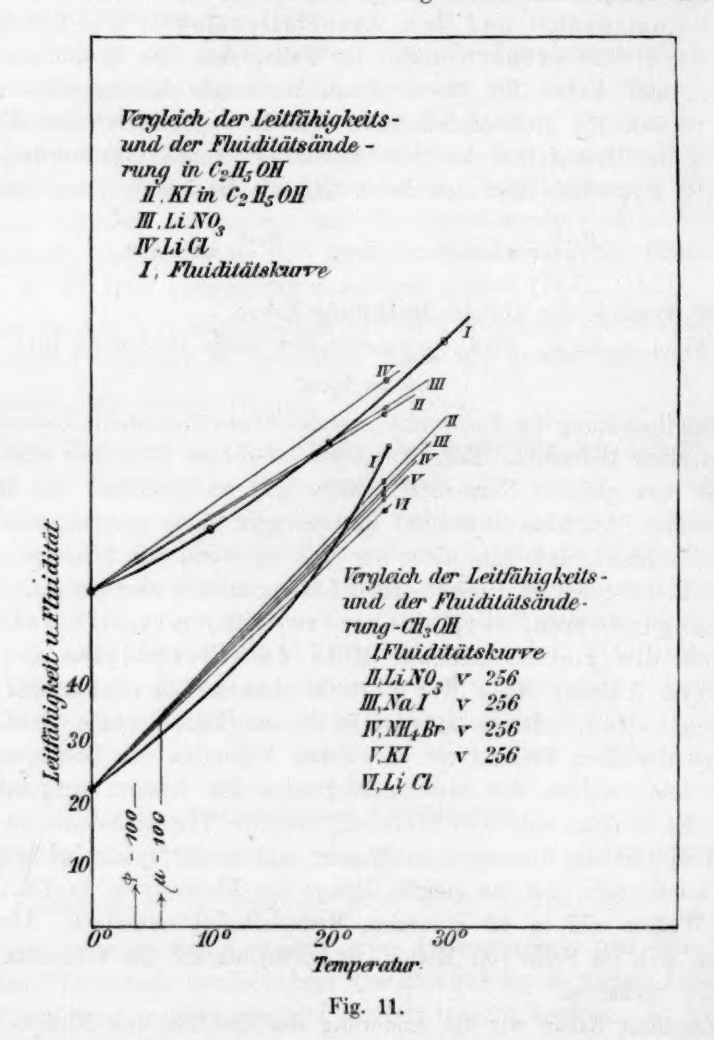


Fig. 11.

Die erste Ordinate — diejenige bei 0° — ist in beiden Fällen gleich gross gemacht. Die zweite ist dann im Falle der Leitfähigkeit aus dem beobachteten Wert durch Multiplikation mit einem Faktor berechenbar.

Aus der Fig. 11 ist zu entnehmen, dass die Kurven, welche die Änderung der Leitfähigkeit und der Fluidität mit der Temperatur dar-

stellen, beinahe zusammenfallen. Das heisst, die Temperaturkoeffizienten sind für beide Eigenschaften beinahe gleich. Der Unterschied ist nie grösser als 8%, in den meisten Fällen weit niedriger, besonders in Äthylalkohollösungen. Völlmer hat bereits die Aufmerksamkeit auf diese Tatsache gelenkt. Dies kommt somit einem Beweis der Kohlrauschschen Hypothese für Lösungen in Methyl- und Äthylalkohol gleich, und ein derartiger Beweis ist zur Begründung der vorgeschlagenen Hypothese notwendig.

Es ist bereits gezeigt worden, dass das obige Verhalten auch gewisse Elektrolyte in Gemischen von Lösungsmitteln zeigen. Obgleich die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Fluidität gleich sind, ist der Wert des Quotienten $\frac{\mu_v \eta}{a}$ für einen im Gemisch gelösten Elektrolyten viel grösser als für den gleichen Elektrolyten in reinem Alkohol. Es ist schwer einzusehen, worauf dies beruht, es sei denn, dass wir in dem Gemisch ein komplexes Lösungsmittel haben, welches nicht mit dem einfachen vergleichbar ist. Sicherlich muss die Gegenwart von Verbindungen im Gemisch die Sachlage komplizieren. Diese interessanten Verhältnisse erfordern weitere Untersuchung.

Sind uns die Werte der Konstanten für das reine Lösungsmittel bekannt, und nehmen wir die Gültigkeit der Beziehung für das Gemisch an, so könnten wir die Ionenreibung berechnen. Diese würde nicht dasselbe sein, wie der Viskositätskoeffizient des Gemisches, aber ihre Änderung mit der Temperatur würde mit derjenigen der Leitfähigkeit identisch sein.

Der nächste Schritt ist die Diskussion gewisser Daten bezüglich der Leitfähigkeiten in den beiden Lösungsmitteln — der Beweis, dass der Ausdruck $\frac{\mu_v \eta}{x}$ für Lösungen in diesen Lösungsmitteln gilt. Die Werte für die Viskositätskoeffizienten sind grösstenteils den Resultaten von Thorpe und Rodger[1]) entnommen oder aus denselben interpoliert. Die Werte für die Leitfähigkeiten in den verschiedenen Lösungsmitteln stammen von Völlmer, Carrara, Jones und Lindsay und andern und von uns selbst. Die Werte der Associationsfaktoren sind die von Ramsay und Shields[2]) in ihrer ersten Abhandlung angegebenen: bei gewöhnlicher Temperatur, 3·43 für Methylalkohol und 2·74 für Äthylalkohol.

[1]) Phil. Trans. **185**, A. 397 (1894).
[2]) Diese Zeitschr. **12**, 433 (1893).

Tabelle 106.

$\frac{\mu_v \eta}{x}$ für $LiNO_3$ in Methyl- und Äthylalkohol.

Volumen	CH_3OH		Volumen	C_2H_5OH	
	0°	25°		0°	25°
128	0·1288	0·1238	191	0·1239	0·1211
256	0·1353	0·1339	381	0·1368	0·1323
512	0·1484	0·1385	763	0·1500	0·1402

Die Volumina, bei welchen die Leitfähigkeiten verglichen wurden, waren 128, 256, 512 bei Methylalkohol, und 190·7, 381·4 und 762·8 für Äthylalkohol, da dies vergleichbare Volumina sind. Im Falle der Äthylalkohollösungen wurden die Leitfähigkeiten durch Interpolation gefunden.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, sind die Konstanten für vergleichbare Volumina innerhalb weniger Prozente gleich. Überdies ist die Konstante bei der niedrigen und der hohen Temperatur die gleiche. Natürlich sind die Konstanten nicht die gleichen für die verschiedenen Volumina, denn wir haben hier den Associationsfaktor in der Gleichung als eine Konstante gesetzt. Er repräsentiert die Dissociation. Würden wir die prozentische Dissociation an die Stelle des Associationsfaktors setzen, so würden die Werte der Konstanten in allen Fällen gleich werden.

Im ganzen genommen, ist die Übereinstimmung von Theorie und Tatsachen so gut, wie nur zu erwarten, wenn man berücksichtigt, mit welchen Fehlern die hier benutzten Grössen behaftet sind. Die Zahlen für die Association haben sicherlich nur approximative Genauigkeit. Die Leitfähigkeitsmessungen können erheblich fehlerhaft sein, und für die Viskositätskoeffizienten geben verschiedene Beobachter Werte an, die bis zu 4 und 5% voneinander abweichen.

Tabelle 107.

$\frac{\mu_v \eta}{x}$ für NH_4Br in Methyl- und Äthylalkohol.

Volumen	CH_3OH	C_2H_5OH
	25°	0°
I.	0·1369	0·1293
II.	0·1441	0·1416
III.	0·1513	0·1531

Die verglichenen Volumina sind dieselben wie im Falle des $LiNO_3$ (Tabelle 106).

Die Werte für die Leitfähigkeit in Äthylalkohol sind der Arbeit von Jones und Lindsay entnommen, die von diesen Autoren für Methylalkohollösungen angegebenen Werte sind nicht benutzt worden. Diejenigen von Carrara sind dagegen verwendet worden, weil sie mit den von Zelinsky und Krapiwin angeführten Werten übereinstimmen. In allen Fällen ist die Übereinstimmung so gut wie zu erwarten.

Tabelle 108.

$\frac{\mu_v \eta}{x}$ für KJ in Methyl- und Äthylalkohol.

Volumen	CH_3OH 25° *Jones und Lindsay*	CH_3OH 25° *Carrara*	CH_3OH 0° *Jones und Lindsay*	C_2H_5OH 25° *Jones und Lindsay*	C_2H_5OH 0° *Jones und Lindsay*	$\frac{\mu_v \eta}{\alpha}$ CH_3OH	$\frac{\mu_v \eta}{\alpha}$ C_2H_5OH
I.	0·1377	0·1308	0·1417	0·1298	0·1359		
II.	0·1471	0·1408	0·1526	0·1428	0·1479	0·516	0·571
III.	0·1558	0·1466	0·1617	0·1544	0·1592	0·525	
IV.	0·1636	0·1513	0·1665	0·1698	0·176	0·539	0·571
∞						0·539	0·571

Die verglichenen Volumina waren 64, 128, 256, 512 für Methyl- und 97·7 usw. für Äthylalkohol. Sowohl Jones und Lindsays, als auch Carraras Werte für die Leitfähigkeit in Methylalkohol wurden benutzt, um die Resultate zu vergleichen. In manchen Fällen geben die einen, in andern Fällen die andern bessere Übereinstimmung, ein Zeichen dafür, dass die Abweichungen von experimentellen Fehlern herrühren.

Es ist noch zu bemerken, dass in diesem Falle Gartenmeisters Werte für die Reibungskoeffizienten benutzt worden sind. Die Berechnungen wurden durchgeführt, ehe wir uns entschieden hatten, die von Thorpe und Rodger angegebenen zu benutzen. Es würde kaum von Nutzen sein, eine Wiederberechnung anzustellen, da das Resultat dasselbe ist, welche Reihe von Werten man auch verwenden mag. Wir haben uns hiervon mehrfach überzeugt. In vielen Fällen wurden drei oder vier Berechnungen gemacht unter Benutzung der verschiedenen, in den Tabellen von Landolt und Börnstein enthaltenen Konstanten.

Tabelle 109.

$\frac{\mu_v \eta}{x}$ für $LiCl$ in Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol.

Volumen	CH_3OH 25°	C_2H_5OH 18°	C_3H_7OH 15°
I.	0·1213	0·1256	0·1164
	0·1166 *Völlmer* 18°		

Die verglichenen Volumina sind 256, 403 und 604. Die Leitfähigkeitswerte sind von Carrara und Völlmer und für n-Propylalkohol von Schlamp[1]). Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Von Interesse ist die Feststellung, dass die Beziehung für Pikrinsäure in Methyl- und in Äthylalkohol gilt. Bei den verglichenen Volumina 205, resp. 270 ist der Wert von $\frac{\mu_v \eta}{x}$ gleich 0·0665, resp. 0·0641. Die Unterlagen für den Vergleich sind von Schall geliefert worden[2]).

Weitere Resultate seien hier ohne nähere Details zusammengestellt.

Tabelle 110.

$\frac{\mu_v \eta}{x}$ für verschiedene Elektrolyte in verschiedenen Lösungsmitteln.

	CH_3OH	C_2H_5OH	n-C_3H_7OH	
NaJ	0·1438	0·1447		*Jones* und *Carroll* (25°) *Völlmer* (18°)
v = 200, 283				
v = 750, 575	0·157		0·159	*Jones* und *Carroll* (25°) *Schlamp* (15°)
CH_3COONa	0·1156			*Völlmer* (18°)
v = 832, 1200	0·1123	0·1093		*Carrara* (25°) *Völlmer* (18°)
CH_3COOK	0·1279	0·1247		*Völlmer* (18°)
NaCl				
v = 228, 340	0·1457	0·1366		*Carrara* (25°) *Völlmer* (18°)

Auch in allen diesen Fällen ist die Übereinstimmung zufriedenstellend.

In den vorhergehenden Seiten haben wir das ganze, in der Literatur zur Verfügung stehende Material diskutiert. In allen diesen Fällen — neun an der Zahl — sind Theorie und Tatsachen in Übereinstimmung. Es kann deshalb wohl behauptet werden, dass die vorgeschlagene Hypothese sehr viel Wahrscheinlichkeit besitzt. Weitere Untersuchungen darüber, wie weit sie zutrifft, sind indessen wünschenswert.

Für Lösungen, in welchen die Dissociation vollständig ist, lässt sich die Hypothese durch die Gleichung ausdrücken: $\mu\eta$ = konst. Die Feststellung der Gültigkeit dieser Beziehung ist, wie uns scheint, für unsere Hypothese ein Beweis von ausschlaggebender Bedeutung. In der folgenden Tabelle geben wir die erforderlichen Daten für den Vergleich.

---

[1]) Diese Zeitschr. 14, 274 (1894).
[2]) Diese Zeitschr. 14, 707 (1894).

Tabelle 111.

$\mu_v \eta$ für verschiedene Elektrolyte in verschiedenen Lösungsmitteln.

Elektrolyt	C_2H_5OH $n = 0.012385$ 18°	CH_3OH $n = 0.00666$ (18°) 0.00552 (25°)	CH_3COCH_3 $n = 0.00353$ 25°	n-C_3H_7OH $n = 0.002554$ 15°
KJ	0.567	0.530—18° 0.528—25°	0.541	
NaJ	0.466	0.505—18° 0.496—25°	0.494	0.481
NH_4J		0.581	0.538	0.431
$LiCl$	0.377	0.416—18° 0.427—25°		
$NaCl$	0.434	0.479		

Die Werte für Aceton wurden aus der Arbeit von Carrara, diejenigen für Äthylalkohol aus den Angaben von Völlmer, für Methylalkohol aus den Untersuchungen von Völlmer und Carrara und für Propylalkohol aus den Angaben von Schlamp entnommen.

Wenn man den notwendigerweise grossen experimentellen Fehler bedenkt, welcher den Endleitfähigkeitswerten anhaftet — ein Fehler, der sicherlich grösser ist, als derjenige der Leitfähigkeitswerte bei gewöhnlichen Verdünnungen, so muss man zugeben, dass die Übereinstimmung so gut ist, als nur zu erwarten. Überdies waren für *LiCl* und *NaCl* in Äthylalkohol die Grenzwerte wahrscheinlich nicht erreicht, da Völlmer bei diesen nicht bis zu so hohen Verdünnungen ging, wie in andern Fällen. Die richtigen Werte für diese Salze würden wahrscheinlich grösser sein, als die in der Tabelle angegebenen, wodurch die Übereinstimmung noch verbessert würde.

Zusammenfassung und Schluss.

1. Die Untersuchungen von Zelinsky und Krapiwin und von Jones und Lindsay sind erweitert worden, und das Vorhandensein des Leitfähigkeitsminimums ist bei drei Substanzen gezeigt worden: Kadmiumjodid, Natriumjodid und Salzsäure in Gemischen von Methylalkohol und Wasser.

2. Die (durch die Leitfähigkeit gemessene) Dissociation von Kalium- und Natriumjodid und von Kaliumbromid ist in 50%igem Methylalkohol bestimmt worden und hat sich hierin grösser erwiesen, als bei gleicher Verdünnung in Wasser.

3. Es ist gezeigt worden, dass die von Jones und Lindsay gegebene Erklärung des Leitfähigkeitsminimums nicht ausreicht. Es hat

sich vielmehr gezeigt, dass die Erscheinung primär von der durch Vermischen der beiden Lösungsmittelkomponenten bedingten Fluiditätsverminderung verursacht wird.

4. Die Hypothese von Dutoit und Aston ist für gewisse Salze in drei Lösungsmitteln — Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol — quantitativ bewiesen worden.

5. Die Hypothese von Kohlrausch (Bildung einer Atmosphäre des Lösungsmittels um die Ionen in der Lösung) ist für binäre Elektrolyte in Methyl- und Äthylalkohol als richtig erwiesen worden.

6. Es ist eine die Leitfähigkeit, die Association und die Viskosität (Fluidität) in Beziehung setzende Hypothese aufgestellt worden, und es ist die Gültigkeit derselben für alle der Erörterung zugänglichen Fälle erwiesen worden.

Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in flüssigem Jod[1].

Von

Gilbert Newton Lewis und Plumer Wheeler.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Gewisse Überlegungen betreffs der metallischen Leitfähigkeit und der Möglichkeit des allmählichen Übergangs[2]) aus der metallischen in die elektrolytische Stromleitung hatten einen der Autoren vor mehrern Jahren dazu veranlasst, die Leitfähigkeit von flüssigem Jod[3]) und von Lösungen in diesem Lösungsmittel zu untersuchen. Die Resultate der orientierenden Versuche schienen von genügendem Interesse, um die vorliegende ausgedehntere Arbeit zu unternehmen, obgleich sie keine definitive Antwort auf die Fragen in Aussicht stellten, welche ursprünglich die Veranlassung zu den Versuchen gegeben hatten.

Im letzten Jahrzehnt hat sich unsere Kenntnis des Leitvermögens in nichtwässerigen Lösungen stark erweitert, und von vielen neuen Lösungsmitteln, hauptsächlich Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen, hat sich herausgestellt, dass sie leitende Lösungen geben.

Zur Zeit, als wir unsere Arbeit begannen, war noch kein Element gefunden, das als dissociierendes Mittel wirkte, kürzlich aber ist eine

[1]) Übersetzt von Geo. W. Heimrod.

[2]) Vgl. Quincke, Zeitschr. f. anorg. Chem. **24**, 220 (1900).

[3]) Vielleicht scheint es dem Chemiker seltsam, Jod als den Metallen irgendwie verwandt anzusehen; es steht aber im periodischen System unter den Elementen, welche die Grenze zwischen den Metallen und Metalloiden bilden, und welche oft den Charakter beider annehmen. Wenn wir z. B. die Elemente der drei angrenzenden Gruppen *P, As, Sb*; *S, Se, Te*; *Cl, Br, J* betrachten, haben offenbar in der ersten Gruppe Arsen und Antimon beide ausgeprägt metallische Eigenschaften, in der zweiten Gruppe wird Tellur gewöhnlich zu den Metallen gerechnet, während eine Modifikation des Selens metallisch ist, und somit lässt sich vermuten, dass das Jod in der letzten Gruppe einige metallische Eigenschaften zeigt. In der Tat besitzt es metallischen Glanz, d. h. es verhält sich gegen elektrische Wellen von hoher Frequenz wie ein Metall.

Arbeit von Plotnikow[1]) über die Leitfähigkeit in Bromlösungen erschienen. Die ausserordentlich interessanten und rätselhaften Erscheinungen, welche er studiert hat, scheinen wenig gemein zu haben mit denen, die hier besprochen werden sollen, trotz der nahen Verwandtschaft zwischen Brom und Jod[2]).

Jod besitzt keine Ähnlichkeit mit irgend einem der bislang untersuchten Lösungsmittel, ausser mit Brom. Indes teilt es mit allen eine Eigenschaft, nämlich die Tendenz, Komplexe zu bilden. So haben Walden und Centnerszwer nachgewiesen, dass flüssiges Schwefeldioxyd ein ausgezeichnetes dissociierendes Mittel[3]) ist, und haben gleichzeitig auf die grosse Anzahl von Komplexen hingewiesen, in welche dieser Körper eintreten kann[4]). Ammoniak, welches eine geradezu verwirrende Anzahl von komplexen Verbindungen eingehen kann, ist, wie Franklin und Kraus[5]) gezeigt haben, eins der allerbesten dissociierenden Lösungsmittel. Wasser endlich ist zu allgemein bekannt, als dass es besonderer Erwähnung bedürfte.

Die Komplexe, in denen Jod vorkommt, sind mit Ausnahme der Polyjodide wenig untersucht, aber zweifelsohne liesse sich eine sehr grosse Anzahl isolieren. Fast alle Salze erhöhen die Leitfähigkeit von Jod in Wasser, was auf die Bildung von Komplexen hinweist. Auch weiss man, dass die verschiedenen Lösungsmittel, in denen Jod mit brauner Farbe sich löst, Verbindungen damit eingehen[6]).

Die Dielektrizitätskonstante des Jods ist, soweit uns bekannt, noch nicht bestimmt worden.

Als wir die Untersuchung über Jodlösungen aufgriffen, hatten wir die Wahl, entweder ein flüchtiges Studium einer grossen Anzahl Substanzen oder ein gründlicheres irgend einer einzelnen Substanz durchzuführen. Indem wir den zweiten Weg wählten, haben wir mit ziemlicher Genauigkeit die Leitfähigkeit von Jodkalium in flüssigem Jod bei Temperaturen von 120—160° studiert und in Konzentrationen, die von einigen Tausendstelnormal bis zu Zehnfachnormal reichten — ein Gebiet, in dem die spezifische Leitfähigkeit um das 10000fache zunahm.

---

[1]) Diese Zeitschr. **48**, 220 (1904).
[2]) Siehe Abegg, Z. f. Elektroch. **5**, 353 (1899).
[3]) Diese Zeitschr. **39**, 513 (1901).
[4]) Diese Zeitschr. **42**, 432 (1903).
[5]) Amer. chem. Journ. **23**, 277 (1900).
[6]) Strömholm, Diese Zeitschr. **44**, 721 (1903).

Versuchsmethode.

Die Leitfähigkeitsgefässe waren von der in Fig. 1 wiedergegebenen Form. Sie bestanden aus zwei Röhren, $1\frac{1}{2}$ cm im Durchmesser und von 15 cm Länge, die unten durch eine kleinere Röhre von 8—10 cm Länge und 3 mm Durchmesser verbunden waren. Die Enden des Gefässes waren durch engschliessende Glasstöpsel verschlossen. Die Elektroden (4 qcm) aus poliertem Platinblech waren anfangs an Platindrähten befestigt, welche seitwärts durch die Röhren führten. Später waren zur Vermeidung jeder Leitung durch die Thermostatenflüssigkeit diese Drähte innerhalb der Röhren von oben herabgeführt und unten durch kleine Glasstäbchen unbeweglich befestigt. Für verdünnte Lösungen war diese Einrichtung ziemlich befriedigend, da das Platin nur wenig und oberflächlich angegriffen wurde; sobald aber die Lösungen an Jodkalium konzentrierter waren, wurde das Platin stark angegriffen, so dass die Elektrode oft im Laufe einiger Tage fast weggelöst war. Aus diesem Grunde empfahl es sich, Elektroden zu verwenden, welche entfernt werden konnten, solange die Messungen nicht ausgeführt wurden. Elektroden an den Glasstöpseln in der Art, wie sie Fig. 1 zeigt, befestigt, erwiesen sich als in jeder Beziehung zufriedenstellend und wurden daher in allen spätern Versuchen verwendet. Zwischen einzelnen Versuchen wurden diese Stöpsel mit ihren Elektroden durch einfache Glasstöpsel von ähnlicher Form ersetzt. Wegen der Dichte des Joddampfes konnte dies ohne merklichen Jodverlust geschehen. Die kleinen Lagenänderungen, die möglicherweise bei den Elektroden eintreten konnten, zeigten keinen merklichen Einfluss auf den Widerstand des Gefässes. Ausserdem hatten diese beweglichen Elektroden noch den Vorteil, dass sie vor jeder Messung gereinigt werden konnten.

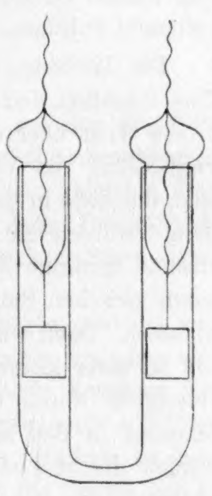


Fig. 1.

Selbst bei dieser Anordnung lag Gefahr vor, dass das Platin stark genug angegriffen würde, um die Resultate zu beeinflussen, da es oft nötig war, die Elektroden ein oder zwei Stunden lang in der Lösung zu lassen. Wir benutzten deshalb für alle konzentrierten Lösungen Elektroden aus Platin—Iridiumblech mit 15% Iridium. Bei erstmaligem Gebrauch wurden sie auf der Oberfläche ein wenig angeätzt, später aber schienen sie selbst nach längerm Stehen in konzentrierten Lösungen nicht mehr angegriffen zu werden.

Die Glasgefässe waren bis fast zur Spitze in einen Thermostat der gebräuchlichsten Art eingetaucht, der aber so eingerichtet war, dass er schnell auf eine der drei Temperaturen, 120, 140 und 160°, eingestellt werden konnte. Anfangs diente Baumwollsamenöl als Bad; dies wurde aber später aufgegeben, teils wegen der Dämpfe, die es abgibt, und die sich an den Seiten des Gefässes kondensieren, wodurch der Inhalt in seiner Reinheit gefährdet wird, teils wegen des Dickwerdens, dem es allmählich unterliegt. Nach einigem Suchen fanden wir in dem unter dem Namen Cottolin im Handel befindlichen Ersatz für Schmalz eine geeignete Substanz.

Die Methode, eine Versuchsserie auszuführen, war die folgende: Eine Quantität Jod (60—80 g), die genügte, um nach dem Schmelzen 2 oder 3 cm über den Elektroden zu stehen, wurde abgewogen. Zur Vermeidung von Verlust an Jod wurden die Glasstöpsel sofort eingesetzt, die Zelle in den Thermostaten getan und der Widerstand bestimmt. Darauf wurden die Stöpsel entfernt, nachdem sie vorsichtig in einer Flamme erwärmt waren, um die kleine Menge Jod, welche in den Raum zwischen Stöpsel und Röhre sublimiert war, hinunter schmelzen zu lassen. Dann wurde eine bestimmte Menge Jodkali, welche gepulvert und zu einer kleinen Tablette gepresst war, hineingebracht, worauf die Flüssigkeit durch einen einfachen Apparat, der dieselbe aus einem Schenkel in den andern hin und her zog, gerührt wurde. Endlich wurden die Stöpsel wieder eingesetzt und der Widerstand aufs neue bestimmt. In derselben Weise wurde neues Jod hinzugefügt und der Widerstand aufs neue bestimmt. Bei jeder Konzentration konnte der Widerstand für eine Anzahl Temperaturen gemessen werden.

Die Widerstandsmessungen wurden mittels einer Wheatstoneschen Brücke ausgeführt, sowohl mit Gleichstrom und Galvanometer, wie mit Wechselstrom und Telephon. Der Gleichstrom erwies sich als sehr bequem und genau und gab bei verdünnten Lösungen ausgezeichnete Resultate. Die beiden Elektroden zeigten weder vor, noch während des Stromdurchgangs Potentialunterschiede[1]).

Um den spezifischen Widerstand der Lösung aus dem beobachteten Widerstand zu berechnen, wurde die Konstante eines jeden Gefässes mit Hilfe einer wässerigen Lösung von Chlorkalium oder Jodkalium als Normale bestimmt.

---

[1]) Dieses Fehlen der Polarisation ist kein Beweis, dass die Leitfähigkeit metallischer Natur ist. Dieselbe Erscheinung zeigt sich bei wässerigen Lösungen von Jodkalium und Jod.

Die einzigen Chemikalien, die in unserer Untersuchung Verwendung fanden, waren Jodkalium und Jod, von denen ersteres durch mehrere Umkristallisationen gereinigt war. Zwei Sorten Jod wurden benutzt; das eine, das Kahlbaumsche resublimatum purissimum, das andere, ein nach der Andrewsschen Methode durch Erhitzen von Kaliumbichromat mit Kaliumjodid hergestelltes. Beide Proben wurden durch erneute Sublimation weiter gereinigt und gaben identische Resultate. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit von reinem Jod war es wünschenswert, eine noch reinere Sorte zu benutzen; ihre Herstellung soll weiter unten beschrieben werden.

Versuchsergebnisse.

Bei den ersten Versuchen wurden Messungen bei den drei Temperaturen 120, 140 und 160° ausgeführt. Später aber beschränkten wir uns wegen gewisser Unregelmässigkeiten bei der untersten Temperatur auf Messungen bei den beiden höhern, bei denen Gleichmässigkeit in der Zusammensetzung der Lösung mit weniger Schwierigkeit erreicht werden konnte.

Eine grosse Anzahl Versuche, die angestellt waren, ehe die technischen Schwierigkeiten vollkommen überwunden waren, brauchen nicht im einzelnen erwähnt zu werden, da ihnen genauere Versuche über das ganze Gebiet folgten. Das in Tabelle 1 (Vorversuche) angeführte Beispiel genügt, um den allgemeinen Charakter der Resultate zu kennzeichnen. L bedeutet spezifische Leitfähigkeit, C die Stärke der Lösung in Grammen Jodkali auf 100 g Jod ausgedrückt. Aus Bequemlichkeitsrücksichten wollen wir dies die Konzentration nennen. Wir haben bislang noch nicht hinreichend genaue spezifische Gewichtsbestimmungen der verschiedenen Lösungen ausgeführt, um die wirklichen Konzentrationen in g-Molekülen pro Liter anzugeben, aber für verdünnte Lösungen darf man diese molekulare Konzentration proportional C annehmen.

Tabelle 1. (Vorversuche.)

C	L		
	120°	140°	160°
—	0·0000644	0·0000613	0·0000563
0·0315	0·000228	0·000214	0·000195
0·0561	0·000402	0·000362	0·000336
0·108	0·000678	0·000648	0·000592
0·162	0·00110	0·00102	0·000932
0·222	0·00174	0·00165	0·00135

Man bemerkt wohl sofort die ausgesprochene Leitfähigkeitsverminderung bei zunehmender Temperatur. Dieser negative Temperaturkoeffizient erinnert an das Verhalten von Metallen, aber er beweist in keiner Weise, dass wir es hier mit metallischer Leitfähigkeit zu tun haben. Es sind ja viele elektrolytische Leiter bekannt, welche dasselbe Verhalten zeigen; meistens, allerdings, bei Lösungsmitteln, die nicht weit von ihren kritischen Temperaturen entfernt sind, aber selbst in Wasser haben einige Substanzen, wie z. B. Phosphorsäure, negative Koeffizienten. Wir werden gleich sehen, wie sich der Temperaturkoeffizient von Jodlösungen mit der Konzentration ändert.

Aus der Tabelle ist auch zu ersehen, dass die Leitfähigkeit mit der Konzentration rasch zunimmt, ja in der Tat rascher sogar als die Konzentration selbst. Dies ist besser zu ersehen, wenn wir gleich zu den folgenden Tabellen, welche die Serien 1 und 2 enthalten, übergehen. In letztern bedeutet M den Quotient $\frac{L}{C}$, der demnach für diese verdünnten Lösungen der molekularen Leitfähigkeit proportional ist. Um den Quotienten zu erhalten, haben wir von den beobachteten Werten für L die spezifische Leitfähigkeit des Jods zuvor abgezogen, um so den durch die ursprüngliche Leitfähigkeit des Lösungsmittels bedingten Fehler, wie es bei wässeriger Lösung gebräuchlich ist, zu korrigieren.

Tabelle 2.

Serie 1. 140°.

C	L	M
—	0·0000216	—
0·0135	0·0000970	0·00555
0·0246	0·000141	0·00484
0·0471	0·000240	0·00464
0·0688	0·000340	0·00464
0·0901	0·000455	0·00480
0·206	0·00133	0·00638
0·325	0·00271	0·00828
0·495	0·00587	0·0118
0·671	0·0107	0·0159
0·899	0·0185	0·0207
1·13	0·0277	0·0244

Die in Serie 2 enthaltenen Resultate sind bildlich durch Figur 2 wiedergegeben, in der die untern Punkte die Werte bei 160°, die obern die bei 140° darstellen. Offenbar wachsen die Werte von M rasch mit der Konzentration. Diese Erscheinung, die zwar bei wässerigen Lösungen noch nie beobachtet wurde, ist bei andern Lösungen nichts seltenes.

Tabelle 3.

Serie 2.

C	*L*		*M*	
	140°	160°	140°	160°
—	0·000068	0·000066 (?)	—	—
0·00991	0·000114	0·000107	0·0045	0·0041
0·0237	0·000172	0·000162	0·00436	0·00405
0·0512	0·000298	0·000272	0·00450	0·00402
0·0729	0·000399	0·000366	0·00454	0·00413
0·0962	0·000538	0·000494	0·00489	0·00444
0·123	0·000706	0·000656	0·00518	0·00479
0·183	0·00119	0·00110	0·00611	0·00562
0·236	0·00178	0·00163	0·00725	0·00662
0·348	0·00342	0·00315	0·00961	0·00889
0·461	0·00541	0·00515	0·0116	0·0110
0·681	0·0114	0·0108	0·0166	0·0158
0·900	0·0194	0·0185	0·0213	0·0204
1·12	0·0275	0·0269	0·0243	0·0239

Die Figur zeigt ausserdem, dass zwischen $C = 0{\cdot}1$ und $C = 1{\cdot}0$ *M* linear mit der Konzentration anwächst. Die Gestalt des Teiles der Kurve, der unter $C = 0{\cdot}1$ liegt, verdient wenig Beachtung, da die Werte

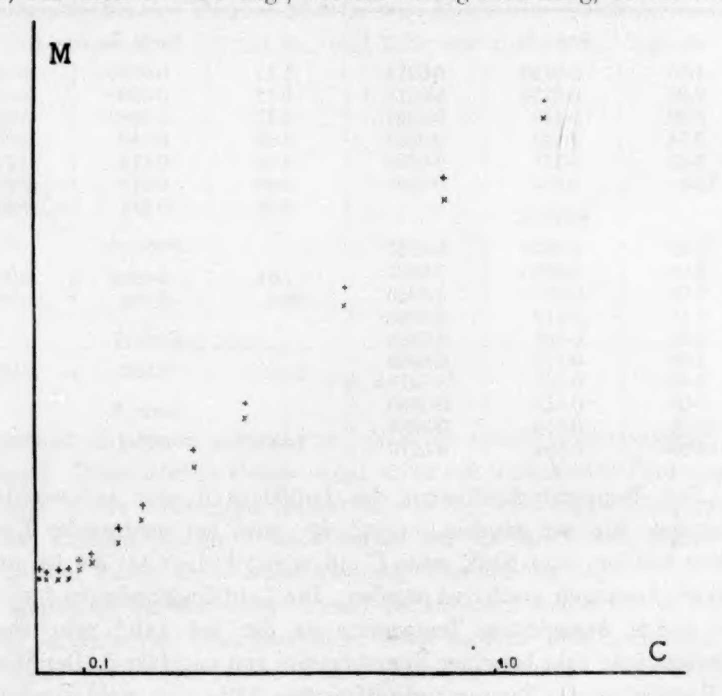


Fig. 2.

hier durch die Korrektur für die ursprüngliche Leitfähigkeit von Jod zu sehr beeinflusst werden und somit grossen Fehlern unterliegen, selbst wenn man annimmt, dass unsere Methode, die Korrektur anzubringen, theoretisch vollkommen korrekt ist.

Über $C = 1{\cdot}0$ hinaus zeigt die Linie die Anfänge einer Biegung, welche bei etwas höhern Konzentrationen noch ausgesprochener wird.

Die bei 140° über ein grosses Konzentrationsgebiet erhaltenen Resultate sind in Serie 3, 4, 5, 6, 7 und 8 verzeichnet. Alle Werte in diesen Serien, sowie alle mit Ausnahme der ersten drei Punkte der Serie 2 (140°) sind in Figur 3 gezeichnet und geben einen Überblick über die Werte von M über ein grosses Konzentrationsgebiet. Die Punkte auf dem rechten Teil der Kurve, obschon nur in geringerer Anzahl, waren mit grösserer Genauigkeit als alle andern bestimmt. Man darf nicht übersehen, dass für Konzentrationen über 13 die spezifische Leitfähigkeit beinahe konstant ist.

Tabelle 4.

C	L	M	C	L	M
	Serie 3.			Serie 5.	
1·53	0·0420	0·0274	1·47	0·0350	0·0237
2·28	0·0730	0·0318	2·12	0·0690	0·0326
3·09	0·113	0·0367	2·77	0·0980	0·0356
3·64	0·141	0·0388	3·56	0·140	0·0394
4·45	0·177	0·0398	4·25	0·174	0·0410
13·2	0·384	0·0290	6·89	0·273	0·0398
			8·99	0·321	0·0359
	Serie 4.			Serie 6.	
1·49	0·0370	0·0247	1·34	0·0368	0·0274
2·03	0·0625	0·0307	20·1	0·383	0·0190
2·56	0·0895	0·0350		Serie 7.	
3·13	0·119	0·0380	23·2	0·390	0·0168
3·82	0·153	0·0400		Serie 8.	
4·39	0·179	0·0409	28·1	0·396	0·0141
5·62	0·233	0·0415			
8·06	0·312	0·0390			
10·52	0·355	0·0338			
14·25	0·394	0·0276			

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit, der bei verdünnten Lösungen, wie wir gesehen, negativ ist, wird bei wachsender Konzentration kleiner, wird Null, wenn C ein wenig kleiner als 3·0 ist, um bei stärkern Lösungen positiv zu werden. Die Leitfähigkeitskurve für irgend eine andere benachbarte Temperatur ist der bei 140° sehr ähnlich, schneidet jene aber bei einer Konzentration von ungefähr 3. Der Wechsel im Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten hätte sich wohl voraussagen

lassen, da bei steigender Konzentration die Substanz sich mehr und mehr dem Verhalten eines reinen geschmolzenen Salzes nähert, und alle bislang untersuchten Salze starke positive Temperaturkoeffizienten haben.

Tabelle 5 gibt die prozentuale Änderung der Leitfähigkeit pro Grad bei verschiedenen Konzentrationen wieder.

Tabelle 5.

C	Temperaturkoeffizient
0·1	— 0·46 %
0·4	— 0·38
2·8	± 0·00
8·3	+ 0·30
20·0	+ 0·55
28·1	+ 0·67

Diskussion der Leitfähigkeitskurve.

Angenommen, die gesamte Leitfähigkeit wäre elektrolytischer Art, was lehren uns dann von diesem Gesichtspunkte aus die Kurven der Figuren 2 und 3, besonders erstere, die das Gebiet der verdünnten Lösungen umfasst? Hierbei können wir M als der molekularen Leitfähigkeit proportional betrachten, und falls wir annehmen, dass die Beweglichkeit der Ionen konstant ist, auch als dem Dissociationsgrad proportional. Diese letztere Grösse steigt nicht mit wachsender Verdünnung, um sich einem konstanten Maximum wie bei wässerigen Lösungen zu nähern, sondern hat um $C = 5$ herum ein Maximum und nimmt von von diesem Punkt an mit zunehmender Verdünnung ab.

Fig. 3.

Ähnliches ist von einer Anzahl Beobachtern schon früher bei gewissen organischen Lösungsmitteln, sowie andern Lösungsmitteln von geringer dissociierender Kraft gefunden worden. Unserer Überzeugung nach ist dies das extreme Auftreten einer Erscheinung, die

allen Lösungen gemein seien, und die bei wässerigen Lösungen häufig beobachtet worden ist.

Das Massenwirkungsgesetz auf die Dissociation eines binären Elektrolyten angewendet, gibt die Gleichung $KC_1 = C_2^2$, wenn C_1 die Konzentration der undissociierten Substanz und C_2 die des einen Ions ist. Bekanntlich genügt indes diese Gleichung nicht allen wässerigen Lösungen. Bancroft[1]) hat gezeigt, dass die empirische Gleichung $KC_1 = C_2^n$, worin n eine von der Natur des Elektrolyten abhängige spezifische Konstante ist, das Verhalten aller wässerigen Lösungen in befriedigender Weise ausdrückt. Diese Grösse n schwankt von 2 bei schwachen Säuren und Basen bis herunter auf 1·36 bei Kaliumchlorid. Könnten wir nun irgend einen stärkern Elektrolyten als Kaliumchlorid finden, so würde der Wert von n wahrscheinlich noch kleiner sein. Wenn es aber eine Substanz gäbe, deren Wert für n kleiner als 1 ist, so würde der Dissociationsgrad und folglich die molekulare Leitfähigkeit mit der Konzentration zunehmen, wie es bei dem hier untersuchten Falle tatsächlich vorliegt.

So betrachtet, ist offenbar die Zunahme der molekularen Leitfähigkeit der Konzentration, wie wir sie bei Kaliumjodid in Jod, und wie sie andere bei Salzlösungen in manchen organischen Lösungsmitteln beobachtet haben, eine Abweichung vom Massenwirkungsgesetz in grösserm Masse zwar, aber von derselben Art und in derselben Richtung, wie die, welche sich bei wässerigen Lösungen von starken Elektrolyten zeigt.

Was ist nun die Ursache dieser allgemeinen Abweichung vom Massenwirkungsgesetz, und warum sollte diese bei schwach dissociierenden Mitteln grösser sein?

Ehe wir versuchen, diese Frage zu beantworten, wollen wir einen Gedanken verfolgen, der sich von Nutzen erweisen wird. Untersuchen wir eine aufs Geratewohl herausgegriffene Anzahl Lösungen, so zeigt sich regelmässig, dass diejenigen Flüssigkeiten, welche im reinen Zustand die besten Leiter der Elektrizität sind, als Lösungsmittel die besten dissociierenden Mittel sind und, wenn in andern Lösungsmitteln gelöst, selbst am meisten dissociiert sind. Mit andern Worten, die Eigenschaft, andere Substanzen zu dissociieren und die, wenn rein und in andern Lösungsmitteln gelöst, dissociiert zu werden, geht gewöhnlich Hand in Hand. So ist z. B. reine Salpetersäure ein Leiter, sie dissociiert andere in ihr gelöste Substanzen und wird in andern Lösungs-

[1]) Diese Zeitschr. **31**, 188 (1899).

mitteln dissociiert. Benzol besitzt keine von diesen drei Eigenschaften. Wir wollen nun eine Substanz, die diese Eigenschaften in ausgeprägtem Masse besitzt, einen „Elektrophil" nennen. Die besten Elektrophile sind Substanzen, welche aus zwei Teilen bestehen, deren einer eine starke positive, der andere eine starke negative Elektroaffinität im Sinne der Abegg-Bodländerschen[1]) Bezeichnung besitzt. Zu dieser Kategorie gehören die meisten anorganischen Salze, während Äther und die Kohlenwasserstoffe Repräsentanten der schlechtesten Elektrophile sind.

Wasser nimmt eine Zwischenstellung ein. Dass es die erste Stelle oder wenigstens nahezu die erste Stelle unter den bekannten dissociierenden Lösungsmitteln einnimmt, liegt wohl ohne Zweifel daran, dass keiner der besten Elektrolyte bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Die einzigen Flüssigkeiten, die im reinen Zustande gute Leiter sind, sind die geschmolzenen Salze[2]). Könnten diese Salze auf gewöhnliche Temperatur unterkühlt werden, so würde ihre Leitfähigkeit noch grösser sein als die des Wasser, zweifellos ebenso ihre dissociierende Kraft.

Nun wollen wir sehen, welche Beziehung dieser Gedanke zu den Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz $KC_1 = C_2^2$ hat. Hier ist K eine Konstante, die sich bei gegebenem Medium mit der Konzentration nicht ändert. In verschiedenen Medien hat K indes verschiedene Werte, wie sowohl der Versuch ergibt, als wie wir auch der Theorie nach erwarten sollten, einerlei, ob das Massenwirkungsgesetz nun auf Grund der Wahrscheinlichkeitsrechnung oder auf thermodynamischer Basis abgeleitet wird. Tritt daher bei wachsender Konzentration eine wesentliche Änderung im Charakter des Mediums ein, so kann K nicht länger eine Konstante bleiben, sondern muss sich ändern, sobald sich die Konzentration ändert.

Um eine vollständige qualitative Erklärung der hier beobachteten Erscheinung zu geben, brauchen wir nur die Annahme zu machen, dass, wenn man zu irgend einem Lösungsmittel einen Stoff zufügt, der ein besserer oder schlechterer Elektrophil ist als das Lösungsmittel selbst, der elektrophile Charakter des letztern vermehrt, bzw. vermindert wird.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 453 (1899).

[2]) Ob die gute Leitfähigkeit geschmolzener Salze durch die hohe Dissociation oder durch grössere Beweglichkeit der Ionen bedingt wird, ist bisher noch nicht erwiesen. Einer der Autoren hat in Gemeinschaft mit B. G. Lacy versucht, diese wichtige Frage zu lösen, indem er direkt die Ionengeschwindigkeit in geschmolzenen Salzen gemessen hat. Die Versuche sind zwar noch nicht beendet, sind aber weit genug vorgeschritten, um zu beweisen, dass die Beweglichkeit der Ionen wahrscheinlich sogar kleiner als beim Wasser ist. Der Dissociationsgrad muss daher enorm viel grösser sein, als bei allen andern reinen Flüssigkeiten.

So zum Beispiel sind Wasser und Essigsäure beides mittelgute Elektrophile. Werden nun kleine Mengen Essigsäure dem Wasser zugefügt, so wird der elektrophile Charakter des Mediums nicht wesentlich geändert, und daher gilt das Massenwirkungsgesetz für verdünnte Lösungen von Essigsäure.

Setzen wir aber zum Wasser selbst kleine Quantitäten eines sehr starken Elektrophilen wie Kaliumchlorid, so wird die dissociierende Kraft des Mediums vermehrt, K wächst mit der Konzentration des Kaliumchlorids, und wir bekommen die bekannte Abweichung vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz.

Eine ausserordentlich gute Stütze für die Ansicht, dass jene Abweichungen durch Veränderung der dissociierenden Kraft des Mediums bedingt werden, ist bei Arrhenius[1]) zu finden, der gezeigt hat, dass die Dissociation schwacher Säuren in Wasser durch Hinzufügen kleiner Mengen anorganischer Salze stark vermehrt wird. Mit andern Worten eine zehntel- oder hundertstelnormale Salzlösung ist ein bedeutend besser dissociierendes Lösungsmittel als reines Wasser[2]).

Setzen wir endlich dem Wasser eine Substanz zu, die ein viel schlechterer Elektrophil ist als Wasser selbst, so sollten wir eine Abweichung vom Verdünnungsgesetz in entgegengesetzter Richtung erwarten. Das heisst die Dissociationskonstante sollte mit der Konzentration abnehmen. So etwas ist noch nie beobachtet worden, und vielleicht wird es auch wohl nicht werden, bis unsere Versuchsmethoden verfeinert sind, da zur Entdeckung dieser Erscheinung eine genaue Untersuchung der Dissociation von äusserst schlechten Elektrolyten nötig wäre.

Übrigens ist ein ebenso überzeugender Beweis durch die von Arrhenius[3]) angeführte Tatsache erbracht, dass die Dissociation eines Elektrolyten in Wasser stets durch Hinzufügen eines Nichtelektrolyten (oder anders ausgedrückt, eines sehr schlechten Elektrolyten), sowie Zucker oder Glycerin vermindert wird.

Betrachten wir nun statt Wasser andere Lösungsmittel, welche viel schlechtere Elektrolyte sind, so sollten wir Resultate vom selben allgemeinen Charakter erwarten, ausgenommen, dass die Änderung in der dissociierenden Kraft viel ausgesprochener als beim Zufügen eines

[1]) Diese Zeitschr. **31**, 197 (1899).

[2]) Es ist ebenfalls wahrscheinlich, dass die Dissociation von Wasser selbst in starken Salzlösungen bedeutend vermehrt wird. Ein experimenteller Beweis hierfür würde interessant und von Wichtigkeit sein.

[3]) Diese Zeitschr. **9**, 489 (1892).

starken Elektrophilen sein sollte. Damit können wir in solchen Fällen Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz erklären, die so gross sind, dass der Dissociationsgrad mit der Konzentration zunimmt, wie beim Jodkalium in Jod.

Die Leitfähigkeit des reinen Jods.

Leitet absolut reines Jod den Strom? Wenn dies der Fall ist, ist diese Leitfähigkeit metallischer oder elektrolytischer Natur? Was sind im letztern Fall die Ionen? Dieses sind die nicht uninteressanten Fragen, die durch unsere Arbeit aufgeworfen werden.

Die Herstellung und das Arbeiten mit reinem Jod bietet einige Schwierigkeiten. Jod scheint etwas auf Glas und Platin einzuwirken und infolgedessen beim Sublimieren und beim Auffangen in Glas, wie auch beim Stehen im Gefäss einige Verunreinigung aufzunehmen. Aus diesem Grunde sublimierten wir einen Teil unseres besten Jods in einem einfachen Apparat, der ganz aus Quarz bestand, aus dem es direkt in ein Leitfähigkeitsgefäss gebracht wurde, welches aus einem 6—8 mm im Durchmesser und ca. 15 cm langen, in Form eines U gebogenen Quarzrohre bestand. Dies wurde im Thermostaten angebracht und dann die Elektroden aus Platin-Iridium kurz vor der Messung der Leitfähigkeit hineingebracht.

Die so bestimmte spezifische Leitfähigkeit des Jods war nicht geringer als die des vorher benutzten Jods, in der Tat niemals kleiner als $3 . 10^{-5}$. Ähnliche Resultate erhielten wir mit Jod, welches zweimal im Quarz sublimiert war.

Wir möchten hieraus nicht ohne weiteres Schlüsse ziehen, ohne zuvor eine sehr seltsame Abnahme der Leitfähigkeit zu erklären, die sich zeigte, sobald das Jod einige Zeit im Thermostaten gestanden hatte. Solch ungewöhnliches Verhalten lässt sich nur schwer erklären; es ist aber möglich, dass irgend eine molekulare Veränderung des Jods oder das Verschwinden von Wasser oder einer andern aus der Luft während der Sublimation aufgenommenen Verunreinigung hieran schuld ist, oder vielleicht sogar eine Absorption von Verunreinigungen beim Stehen, obgleich kein Fall bekannt ist, wo die Leitfähigkeit eines reinen elektrolytischen Leiters durch Verunreinigungen herabgesetzt wird. Ein Versuch wurde mit Jod ausgeführt, das in Quarz in vacuo sublimiert war, aber dieses Jod musste beim Einbringen in die Zelle der Luft ausgesetzt werden. Es zeigte eine Leitfähigkeit, die von derselben Grössenordnung, wie die zuvor beobachtete, war.

Die Versuche mussten leider vor Vollendung unterbrochen werden. Wir wollen daher eine Besprechung derselben verschieben, bis sie mit mehr Vorsicht wiederholt werden können.

Wir beabsichtigen, sobald die Umstände es erlauben, diesen Gegenstand wieder aufzunehmen, sowie auch die Löslichkeit und die Leitfähigkeit anderer Salze in Jod zu untersuchen, das Molekulargewicht in diesen Lösungen zu bestimmen, und schliesslich, wenn eine geeignete Methode sich findet, um ein so schwieriges Problem anzugreifen, aus den Änderungen an den Elektroden während des Stromdurchganges zu bestimmen, ob die Leitfähigkeit vollkommen elektrolytischer Natur ist.

Zusammenfassung.

Jodkalium ist in flüssigem Jod leicht löslich unter Bildung von Lösungen, die konzentriert den Strom ebensogut wie die besten wässerigen Lösungen leiten.

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration ist über ein weites Gebiet bestimmt.

In verdünnten Lösungen wächst die molekulare Leitfähigkeit linear mit der Konzentration bis zu einem Maximum, um dann wieder zu fallen.

Es wird gezeigt, welch wahrscheinlicher Zusammenhang besteht zwischen diesem ungewöhnlichen Verhalten und den Abweichungen vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz in wässerigen Lösungen. Eine hypothetische Erklärung dieser beiden Phänomene wird gegeben.

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist für verdünnte Lösungen negativ, geht aber mit wachsender Konzentration durch Null und wird positiv.

Reines Jod besitzt mit grösster Wahrscheinlichkeit eine eigene Leitfähigkeit, jedoch kann dies definitiv nur durch weitere Versuche festgestellt werden.

Harvard-College, Cambridge, Mass.

Galvanische Polarisation an einer Quecksilberkathode[1].

Von

Gilbert Newton Lewis und Richard Fay Jackson.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Unsere Kenntnisse über den wirklichen Mechanismus chemischer Reaktionen sind sehr gering, selbst bei denen, die in homogenen Systemen verlaufen. Noch weniger wissen wir über die Vorgänge, die an oder in der Nähe der Diskontinuitätsoberfläche in einem heterogenen System stattfinden. Zu der letztern Klasse gehören alle elektrolytischen Reaktionen, und hier bietet die Erscheinung der galvanischen Polarisation ein besonders vielversprechendes Arbeitsfeld. Leider sind die meisten Arbeiten über Polarisation unter Bedingungen angestellt, die zu verwickelt sind, um eine leichte Deutung ihrer Resultate zu ermöglichen. Selbst in Fällen, in denen man die Polarisation einer Einzelelektrode für sich studierte, war das Hauptphänomen häufig durch die Anwesenheit von Substanzen, die an der andern Elektrode entstanden, sowie durch das Vorkommen von Nebenreaktionen, die durch andere Verunreinigungen, vor allem durch den atmosphärischen Sauerstoff bedingt waren, verwischt. Auch in den Fällen, in denen langsame Diffusionsvorgänge stattfinden, wie z. B. bei der Diffusion der Gase in Platin[2]), ist die Vorgeschichte der Zelle ein wichtiger, aber gewöhnlich unbekannter Faktor.

In der vorliegenden Arbeit hatten wir beabsichtigt, eine einzige bestimmte elektrolytische Reaktion von einfacher Art auszusuchen und bei möglichst sorgfältiger Ausschaltung von sekundären Reaktionen jeder Art, die Polarisation, die diese Reaktion unter verschiedenen Bedingungen begleitet, zu studieren. Die gewählte Reaktion war die Ablagerung von Wasserstoff aus normaler Schwefelsäure auf einer Quecksilberkathode. Mit andern Worten, wir haben die unter „Überspannung" von Wasserstoff bekannte Erscheinung studiert. Als Kathodenmetall wurde Quecksilber gewählt, wegen der darauf zu beobachtenden hohen

[1]) Übersetzt von Geo. W. Heimrod.

[2]) Siehe Cottrell, Diese Zeitschr. 42, 385 (1903).

Überspannung, wegen seiner geringen Absorptionsfähigkeit für Wasserstoff, sodann weil es das einzige Metall ist, das keinen zufälligen Oberflächenänderungen unterworfen ist, und endlich weil wir glaubten, dass wir, wenn überhaupt, so jedenfalls bei diesem Metall, auf der Polarisationskurve Anzeichen eines Knickpunktes finden würden, der von vielen Forschern beschrieben ist, der aber von andern auf fehlerhafte Beobachtung oder auf inkorrekte Deutung der Resultate geschoben wurde.

Zur Messung der Polarisation haben zwei allgemeine Methoden Verwendung gefunden. Die eine beruht darauf, dass man das Potential der in Frage kommenden Elektrode gegen eine Normalelektrode misst, entweder während der Hauptstrom durchgeht, oder unmittelbar nachdem er unterbrochen ist. Die andere Methode besteht darin, dass man die gesamte elektromotorische Kraft zwischen den beiden Elektroden beim Durchgang eines gegebenen Stromes bestimmt. Den Unterschied zwischen dieser elektromotorischen Kraft und der, welche bei unendlich kleinem Strome vorhanden ist, kann man die Gesamtpolarisation nennen. Diese ist die Summe dreier Werte: der Polarisationspotentiale an den beiden Elektroden, und des Potentialgefälles durch den Elektrolyten hindurch. Durch Verminderung des Widerstandes im Elektrolyten kann letzterer Wert verschwindend klein gemacht werden (ausgenommen dort, wo sich auf einer der Elektroden eine Widerstandsschicht bildet). Verwendet man dann an einem Endpunkt eine nichtpolarisierbare Elektrode, so ist die Gesamtpolarisation ein Mass der Polarisation an der andern Elektrode. Diese Methode haben wir benutzt.

Um alle Nebenreaktionen auszuschliessen, muss die Kathodenflüssigkeit sorgfältig gegen jede Verunreinigung durch Substanzen, die an der Anode entstehen, geschützt werden. Dies liesse sich erreichen, wenn man die beiden Elektroden so weit trennte, dass die Diffusion von einer zur andern während der Versuchsdauer vermieden würde. Hierzu hätte aber nicht nur ein sehr komplizierter Apparat gehört, sondern es wäre auch durch Einfügen eines grossen Widerstandes unmöglich gewesen, die Polarisation an der Kathode aus der Gesamtpolarisation der Zelle in einfacher Weise zu berechnen. Es schien daher besser, eine geeignete Anode zu wählen, welche direkt in derselben Flüssigkeit mit der Kathode benutzt werden konnte, ohne irgend welche Fremdkörper in den Elektrolyten zu bringen. Offenbar lag die Wahl zwischen einer Bleisuperoxydelektrode und einer Wasserstoffelektrode auf platiniertem Platin. Da nun aber, wie wir gleich sehen werden, die geringsten Spuren von Verunreinigung im Elektrolyten die Resultate schon beeinträchtigen, so

fürchteten wir, dass selbst die minimalen Mengen Blei, die von der erstern Elektrode in Lösung gehen würden, nachteilig sein könnten. Wir entschlossen uns daher endlich für die Wasserstoffelektrode in der gebräuchlichen Form einer platinierten Platinblechspirale, die zur Hälfte in den Elektrolyten taucht und von Wasserstoff umspült wird. Es war dabei im voraus nicht sicher, ob eine solche Elektrode für unsere Zwecke als unpolarisierbar gelten dürfe, aber Vorversuche deuteten darauf hin, dass dies bei solch kleinen Strömen, wie sie hier Verwendung fanden, der Fall sei. Dieser Schluss wurde, wie sich ergeben wird, durch unsere spätern Versuche vollkommen bestätigt.

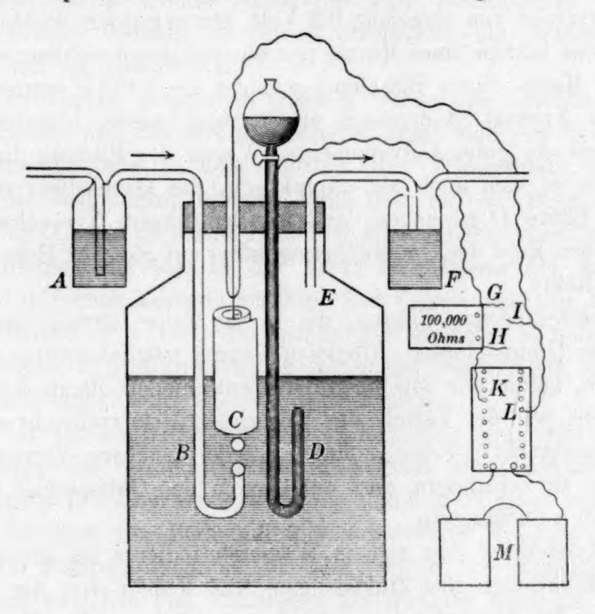


Fig. 1.

Die elektrolytische Zelle und der Messapparat sind in Fig. 1 abgebildet. Die Zelle besteht aus einer Glasflasche, die in einen Thermostaten taucht (letzterer ist in der Figur fortgelassen). *B* stellt die Röhre dar, durch die der Wasserstoff in die Zelle eingeleitet wird; *C* ist die aus einem ca. 30 qcm grossen Platinblech hergestellte Platinelektrode, die mit reinem Platinchlorid platiniert, sorgfältig gereinigt und einige Zeit mit kochendem Wasser behandelt war, um alle losen Teilchen, die sich sonst durch die Wasserstoffbläschen abtrennen und zur Kathode wandern könnten, zu entfernen; *E* ist die Abflussröhre für den Wasserstoff; *D* eine Röhre von 2 mm innerm Durchmesser, mit Quecksilber

gefüllt, die als Kathode dient. Um zu bestimmen, ob Diffusionsprozesse im Elektrolyten eine wichtige Rolle in der hier behandelten Erscheinung spielen, hatten wir ursprünglich beabsichtigt, die Höhe des Quecksilbers in *D* zu variieren, und bei Potentialen, die zu klein waren, um ein Wasserstoffgasbläschen in der Röhre zu erzeugen, den Einfluss auf die Stärke des Stromes zu finden[1]). Tatsächlich zeigte sich aber, dass nach vollständiger Sättigung des Elektrolyten an Wasserstoff kein Potential zu klein war, um ein Bläschen zu erzeugen, welches in der Tat quantitativ dem Faradayschen Gesetze entsprechend sich zu bilden schien. Selbst ein so geringer Strom wie 10^{-8} Ampère, der durch einen Spannungsunterschied von ungefähr 0·2 Volt hervorgerufen wurde, gab ein Bläschen, das binnen einer Minute mit blossem Auge sichtbar wurde, obgleich die Masse dieses Bläschens weniger als 10^{-11} g betragen haben muss. Der Apparat ist demnach als Stromnachweiser beinahe so empfindlich, wie ein gutes Galvanometer. Wegen der Bildung dieser Bläschen erwies es sich auch als unpraktisch, das Quecksilber unter dem Ende der Röhre *D* zu halten, und in allen unsern Versuchen hielten wir daher den Kopf des Quecksilbermeniskus auf gleicher Höhe mit dem Ende der Röhre.

Die verschiedenen Röhren, die in die Zelle führten, gingen eng durch einen Gummistopfen. Obgleich Gummi möglicherweise nachteilig sein konnte, hatten wir uns doch dafür entschieden, damit Änderungen am Apparate, wie der Verfolg der Experimente sie vielleicht erforderte, leichter angebracht werden konnten. Jede denkbare Vorsicht wurde befolgt, um zu verhindern, dass der Gummi den Gefässinhalt in irgend einer Weise verschmutzte.

Zur Herstellung von reinem Wasserstoff diente ein grosser Generator mit Elektroden aus Zinkamalgam und Kupfer von der Art, wie Cooke und Richards[2]) sie zuerst benutzt haben. Die Konstruktion gestattete das Abziehen der Flüssigkeit und das Erneuern des Zinks und der Säure, ohne eine Spur Luft hineinzulassen. Die frische Säure war immer, bevor sie hineingebracht wurde, einige Tage lang mit einem Wasserstoffstrom behandelt worden.

Der Wasserstoff musste vor der Zelle durch eine Waschflasche *A* hindurch, in der sich Schwefelsäure von derselben Stärke wie die der Zelle befand, und hinter die Zelle war eine Waschflasche *F* mit Quecksilber geschaltet, so dass der Druck im Apparat immer mehrere Zenti-

---

[1]) Vgl. Caspari, Diese Zeitschr. **30**, 89 (1899).

[2]) Amer. Chem. Journ. **10**, 81 (1888).

meter Quecksilber höher als der Luftdruck war, wodurch das Eindringen von Luft verhindert wurde.

Wir sind überzeugt, dass es uns mit diesem Apparat gelungen ist, den Reststrom in weiterm Masse auf ein Minimum zu reduzieren, als es bislang in irgend welchen frühern Versuchen möglich gewesen ist.

Die Figur gibt auch die wesentlichen elektrischen Schaltungen wieder. *M* stellt eine Akkumulatorenbatterie dar, deren Strom durch einen Widerstandskasten geht von der Art, wie Ostwald ihn zu Potentialmessungen angegeben hat. Durch Verschieben der Pflöcke *L* und *K* auf dem Kasten konnte Strom von jeder gewünschten Stärke zur Zelle abgeleitet werden, in deren Stromkreis ein Widerstand von 100000 Ohm angebracht war.

Die beiden zu messenden Grössen waren das Potential zwischen den Elektroden und der Strom. Letzterer ergab sich aus einer Messung des Spannungsabfalls in dem 100000 Ohm Widerstand. Mit andern Worten, die Bestimmung bestand darin, dass man die Spannungen zwischen *G* und *I* und zwischen *H* und *G* fand. Diese erhielt man mittels eines Potentiometers (das in der Figur fortgelassen ist), das auf der Poggendorffschen Methode beruhte. Zur Vermeidung von Änderungen in der Polarisation wurden die Spannungen zunächst so nahe wie möglich mit einem Lippmannschen Elektrometer kompensiert, darauf dann genauer mit einem empfindlichen Galvanometer.

Da der innere Widerstand der Zelle gering war, und die Ströme klein, betrug der Spannungsabfall im Gefässe selbst niemals mehr als einen kleinen Bruchteil eines Millivolts und konnte daher vernachlässigt werden. Ist aber eine Zelle mit unpolarisierbarer Wasserstoffanode gegeben und Nullpotentialabfall im Elektrolyten, so muss die Gesamtpolarisation zwischen den Elektroden ein direktes Mass für die Polarisation an der Kathode sein, denn der ganze Vorgang in der Zelle besteht in der Auflösung von Wasserstoff an der Anode und der Wiederbildung an der Kathode, so dass die ganze gegenelektromotorische Kraft der Zelle einfach ein Mass der Arbeit ist, die an der Kathode durch den irreversiblen Vorgang verloren geht, welche für das Phänomen der Überspannung verantwortlich ist.

Wie wichtig es ist, auf die Reinheit der bei dieser Arbeit verwendeten Substanzen zu sehen, zeigen die Versuche von Walker und Patterson[1]). Wie sie angeben, macht beim Amalgam-Sodaprozess, wo eine Lösung von Chlornatrium mit einer Quecksilberkathode elektroly-

---

[1]) Trans. Amer. Elec. Chem. Soc. **3**, 185 (1903).

siert wird, die Gegenwart kleiner Mengen metallischer Verunreinigungen bisweilen einen enormen Unterschied im Verhältnis zwischen den abgeschiedenen Mengen von Natrium und Wasserstoff aus. So fiel z. B. die Natriumausbeute von 100 % auf weniger als 70 % durch einen Teil Eisen, Kobalt und Nickel in 10000 Teilen. Mit andern Worten, die Verunreinigung begünstigt auf irgend eine Weise[1]) die Bildung von Wasserstoff aus Wasserstoffionen an der Elektrode ganz enorm; gerade die Reaktion, mit deren Geschwindigkeit wir es ja hier zu tun haben.

Die in unsern Versuchen benutzte Schwefelsäure war durch Destillation der besten für analytische Zwecke erhältlichen Säure hergestellt. Um reines Quecksilber herzustellen, bedienten wir uns einer neuen Methode, die verlässlicher schien, als die in gewöhnlichem Gebrauch befindlichen. Sie beruht auf der Erhitzung von sehr reinem, auf nassem Wege hergestelltem Quecksilberoxyd und Kondensierung des freigemachten Quecksilbers. Die Oxyde von Metallen, wie Zinn und Kadmium, werden in der Hitze nicht zersetzt, dagegen werden Metalle, wie Platin und Silber, zwar freigesetzt, aber nicht verdampft. Quecksilber ist das einzige leicht verdampfende Metall, dessen Oxyd bei Rotglut zerfällt. Handelt es sich also um die Herstellung kleiner Mengen von recht reinem Quecksilber, so kann diese Methode sehr empfohlen werden. Um den Zerfall zu beschleunigen und zu gleicher Zeit die Wiedervereinigung von Quecksilber und Sauerstoff zu verhindern, arbeitet man am besten im luftverdünnten Raum.

Nachdem der Apparat zusammengesetzt und Wasserstoff zur Verdrängung der eingeschlossenen Luft einige Tage lang durch die Zelle durchgeleitet war, begannen wir mit den Messungen, ohne jedoch im Anfang konstante Resultate erhalten zu können. Der Strom unterlag nicht nur

---

[1]) R. A. Hubbard hatte die Liebenswürdigkeit, einige Experimente zur Bestätigung der Walker- und Pattersonschen Arbeit auszuführen. Er konnte im wesentlichen ihre Resultate bestätigen und fand, wie jene auch, dass die Bildung von Wasserstoff an der Kathode von der Entstehung von Schaum auf der Quecksilberoberfläche begleitet ist. Um eine Vorstellung von der Natur dieses letztern zu bekommen, wurden die Versuche in schwach saurer Lösung wiederholt. In diesem Fall bildete sich kein Schaum, und die Natriumausbeute wurde durch die Verunreinigungen nicht merklich beeinflusst. Wahrscheinlich wird der Schaum also durch das Hydroxyd der metallischen Verunreinigung bedingt, und dieser begünstigt die Bildung von Wasserstoff in derselben Weise wie Platin dies aus Zink in Gegenwart von Säure tut, indem die Überspannung vermindert wird. Trotz dieses Beweises für die verhältnismässig geringe Gefahr metallischer Verunreinigungen in saurer Lösung hielten wir es dennoch für ratsam, alle denkbaren Vorsichtsmassregeln zu treffen, um Verunreinigungen jeder Art auszuschliessen.

allmählichen Änderungen, sondern auch plötzlichen und unberechenbaren Schwankungen, welche die Versuche wertlos machten. In diesem unbefriedigenden Verhalten, das vielleicht durch hartnäckiges Anhaften von Sauerstoffspuren in der Zelle oder durch unvollständige Sättigung der Platinelektrode mit Wasserstoff verursacht wurde, verharrte die Zelle überraschend lange, und es gelang erst nach mehrern Wochen, endgültige und konstante Messungen auszuführen. Ja, die meisten der weiter unten verzeichneten Resultate sind erst nach beinahe drei Monaten erhalten, während dessen Wasserstoff durch die Zelle mit einer Geschwindigkeit von mindestens 1 ccm pro Stunde beständig hindurchgeleitet war. Gleichzeitig war auch ein Strom von ungefähr $^5/_{1000000}$ Amp. fortwährend durchgeschickt worden, um Quecksilber, welches etwa in Lösung geraten war, zu fällen und besonders um konstante Bedingungen an der Kathode zu schaffen, einerseits durch Reduktion der letzten Spuren von Sauerstoff, anderseits durch mechanisches Rühren mittels der Wasserstoffbläschen.

Anfänglich schien es, als ob diese Bläschen, welche, wie schon erwähnt, stets durch den Strom gebildet wurden, beträchtliche Unbequemlichkeit und Unsicherheit bei den Messungen verursachen würden. Jedes Bläschen bildet sich an der Berührungsfläche zwischen Glas und Quecksilber, aber sobald es gross genug geworden ist, um mit blossem Auge sichtbar zu sein, steigt es plötzlich zur Meniskuskuppe und wächst dort, indem es mit grosser Zähigkeit am Quecksilber haften bleibt. Die einzige bequeme Art, solche Bläschen zu entfernen, war, die Zelle zu kippen, bis der Meniskus einen Augenblick über die Oberfläche der Säure hinausreichte. Glücklicherweise hatte diese Behandlung absolut keinen Einfluss auf die Polarisation, so dass gewöhnlich bei gegebenem Potential das Bläschen gebildet und öfters entfernt werden konnte, ohne dass der Strom sich änderte. Bisweilen war dies jedoch nicht der Fall, und daher wurde in den meisten Versuchsreihen der Strom bei jedem Potential sowohl vor wie nach Entfernung der Gasblase abgelesen.

Um die Zweckdienlichkeit unseres Apparates zu prüfen, war es von Wichtigkeit, zu bestimmen, wie schnell die Konstanz des Stromes sich nach Vermehrung der äussern elektromotorischen Kraft einstellt. Die Resultate waren für unsern Zweck nicht nur ausserordentlich befriedigend, sondern sie deuteten auf eine eigenartige und auffallende Erscheinung. Da, wo die Polarisation von Diffusionsvorgängen, sei es im Elektrolyten oder im Innern einer Elektrode abhängt, haben die Versuche gezeigt, dass der Strom nach jeder Vergrösserung der elektromotorischen Kraft allmählich abnimmt, und dass es dann Stunden, Tage

oder selbst Wochen dauert, bis sich wieder konstante Bedingungen einstellen. In solchen Fällen können vergleichbare Resultate nur erhalten werden, wenn der Strom stets zu einer bestimmten, willkürlich gewählten Zeit nach Änderung der elektromotorischen Kraft gemessen wird. Hier in unserm Falle fanden wir, dass nach plötzlicher Vergrösserung der elektromotorischen Kraft der Strom in weniger als einer Minute konstant wurde, und dass vor Erreichung dieser konstanten Grösse derselbe stieg anstatt kleiner zu werden. So z. B. war der Strom in einem typischen Falle am Ende einer Fünftelsekunde einige Prozente unter dem Endwert, nach einer Viertelminute nur ungefähr $^1/_2$ % darunter.

Diese ungewöhnliche Erscheinung kann kaum durch die Erwärmung durch den ausserordentlich kleinen Strom bedingt werden, sondern muss entweder in dem Zusammenbruch irgend eines Oberflächenwiderstandes ihren Grund haben oder in der durch den Strom verursachten Bildung von irgend einer Substanz, welche die elektrolytische Reaktion beschleunigt, d. h. in einer Art Autokatalyse. Wir werden gleich noch eine andere Erscheinung beschreiben, die mit dieser hier eng verknüpft ist.

Die Konstanz des Stromes bei gegebenem Potential und das sofortige Erreichen dieser Konstanz in Verbindung mit der Tatsache, dass weder das Kippen der Zelle, um frische Partien an der Wasserstoffelektrode unter den Elektrolyten zu bringen, noch plötzliches Durchblasen von Wasserstoff über die Elektrode irgend welche Änderung im Strome hervorbrachte, dies alles betrachteten wir als überzeugenden Beweis dafür, dass die Wasserstoffelektrode bei den hier verwandten Strömen vollständig unpolarisierbar bleibt.

Um die Beziehung zwischen Potential und Stromstärke zu finden, begannen wir bei niedrigem Potential und erhöhten dasselbe nach regelmässigen Zeitabschnitten Schritt für Schritt bis zum höchsten erwünschten Werte und gingen dann in gleichen Stufen zurück zum untern Potential. Als Beispiel diene ein spezieller Fall, bei dem die äussere elektromotorische Kraft alle zehn Minuten verändert wurde, wobei der Strom am Ende dieser Periode sowohl vor wie nach Entfernung des Wasserstoffbläschens gemessen wurde. Die folgende Tabelle gibt die Potentiale in Volt und die entsprechenden Ströme in Millionstelmilliampère wieder. Sobald ein Potential von 0·625 Volt erreicht war, begann der Strom hin und her zu schwanken, so dass, ohne dass irgend welche Messungen ausgeführt waren, sofort das Potential erniedrigt und die Serie fortgesetzt wurde. Während des ganzen Versuches war die Temperatur 21·9°.

E	*I*	*E*	*I*	*E*	*I*
0·314	69	0·582	3720	0·544	2250
0·436	444	0·597	4815	0·524	1690
0·477	815	0·652	—	0·494	1220
0·498	1130	0·608	6290	0·474	910
0·522	1580	0·593	4920	0·424	490
0·546	2140	0·578	3700		
0·564	2880	0·561	2950		

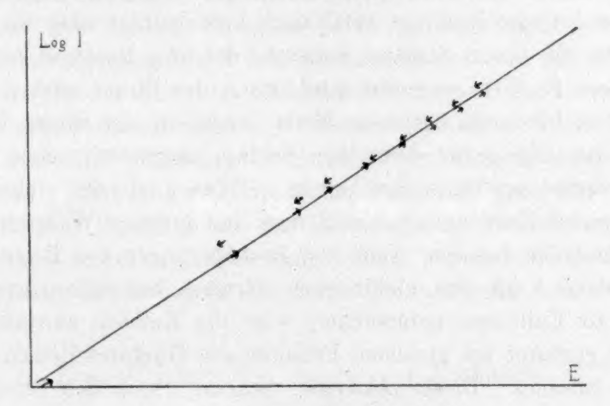


Fig. 2.

Jahn und Schönrock[1]), Haber[2]) u. a. haben theoretisch wie auch experimentell gezeigt, dass in vielen Fällen das Potential eine lineare Funktion des Logarithmus des polarisierenden Stromes ist. In Fig. 2 haben wir deshalb das Potential E aus den in der Tabelle gegebenen Werten in der einen Richtung aufgezeichnet, in der andern die Logarithmen der Stromstärke I. Die verschiedenen, aus der Tabelle erhaltenen Werte sind durch die Pfeilspitzen dargestellt, deren Richtung hinauf oder hinab andeutet, ob die Werte bei aufsteigendem oder bei absteigendem Potential erhalten worden waren. Wie man sieht, fallen die im ersten Teil des Versuches erhaltenen Werte sehr genau auf eine gerade Linie, deren Gleichung:

$$E = A \log I + B \tag{1}$$

lautet, worin A und B Konstanten sind. Die Punkte auf dem Rückweg vom hohen Potential liegen in allen Fällen oberhalb dieser Linie.

Dieses letztere ist etwas gänzlich Unerwartetes. Es sind ja bereits viele Fälle studiert, bei denen der Strom durch vorheriges höheres Potential der Elektrode vermindert wird, und dies wird offenbar durch

[1]) Diese Zeitschr. **16,** 45 (1895).
[2]) Diese Zeitschr. **32,** 193 (1900).

langsames Verschwinden der Polarisation verursacht. Aber in unserm Falle wird der Strom bei niedriger Spannung vermehrt durch das vorherige Fliessen eines grössern Stromes bei höherm Potential. Wäre diese Erscheinung nur ein einziges Mal beobachtet, so hätten wir sie zufälligen Fehlern zugeschoben, sie trat aber in allen unsern Versuchen ganz regelmässig auf. Die einzige Erklärung liegt in der Annahme, dass der Strom selbst entweder irgend eine Substanz erzeugt, welche die elektrolytische Reaktion katalytisch beschleunigt oder die Kathodenoberfläche in einen Zustand versetzt, der die Reaktion beschleunigt, dass dieser Einfluss vermehrt wird, wenn der Strom stärker wird, und einige Zeit hindurch bestehen bleibt, nachdem der Strom kleiner geworden ist. Zu genau demselben Schluss kamen wir schon durch die andere vorher erwähnte Erscheinung. Was auch die wahre Ursache dieser beiden Erscheinungen sein mag, mit grösster Wahrscheinlichkeit ist sie für beide dieselbe. Nach den Beobachtungen von Russ[1]), der die reduzierende Kraft des elektrischen Stromes bei einer Anzahl fester Metalle als Kathoden untersuchte, wird die Kathode zuweilen „aktiv", d. h. sie gestattet bei gleichem Potential das Hindurchfliessen eines viel grössern Stromes. Diese „Aktivität" scheint durch den Strom hervorgebracht zu werden, und zwar umso schneller, je grösser der Strom ist. Dies ist ja gewissermassen der von uns beobachteten Erscheinung ähnlich, aber während man bei einem festen Metall gelegentliche Oberflächenveränderungen erwarten kann, ist es doch schwer einzusehen, wie sich irgend ein besonderer Zustand auf einer Quecksilberoberfläche ausbilden und nach Entfernung der Ursache, ja sogar nach längerm Stehen und Schütteln erhalten kann, wenn dies nicht tatsächlich in der Bildung irgend einer neuen Substanz seinen Grund hat.

Vergleichen wir die an verschiedenen Tagen und bei verschiedenen Temperaturen, zwischen 20 und 40° angestellten Versuchsreihen, so zeigt sich, dass sie alle Kurven geben, die in jeder Beziehung der in Fig. 2 wiedergegebenen ähneln. Immer liegen die auf dem zur Maximalspannung hinauf führenden Wege erhaltenen Punkte auf einer geraden Linie, während die auf dem Abwege erhaltenen eine unregelmässige Kurve bilden, welche über der Linie liegt. Beschränken wir uns zunächst auf die erstern Punkte, und betrachten wir die theoretischen Gründe, welche der logarithmischen Formel zugrunde liegen. In kurzen Worten sind sie wie folgt:

Wir nehmen an, dass jede wirkliche Polarisation (ausgenommen

[1]) Diese Zeitschr. **44**, 641 (1903).

sind die durch einen elektrischen Widerstand an der Elektrode hervorgebrachte scheinbare Polarisation) durch eine gegenelektromotorische Kraft hervorgebracht wird, entweder dadurch, dass Erschöpfung an Substanzen eintritt, die in der elektrolytischen Reaktion schneller aufgebraucht werden, als sie ersetzt werden können, oder dadurch, dass sich Reaktionsprodukte schneller ansammeln, als sie entfernt werden können. Der Grad der Polarisation ist demnach ein Mass für die Langsamkeit irgend eines irreversiblen Prozesses oder von Prozessen, welche entweder Diffusionsvorgänge nach dem Reaktionsgebiet oder von demselben weg (an oder in der Nähe der Elektrodenoberfläche) sein können, oder aber chemische Prozesse, welche die Faktoren liefern oder die Produkte des elektrolytischen Vorganges vernichten. Von diesem Standpunkt aus differiert das Potential der Elektrode bei Stromdurchgang von dem der nichtpolarisierten Elektrode um das Potential einer Konzentrationskette. Mit Hilfe der Nernstschen Gleichung können wir also für das Potential einer Elektrode, durch welche ein Strom hindurchgeht, schreiben:

$$E = \frac{RT}{F} \log \frac{c_1^{\frac{1}{n_1}} \, c_2^{\frac{1}{n_2}} \cdots}{c_1'^{\frac{1}{n_1'}} \, c_2'^{\frac{1}{n_2'}} \cdots} + \text{Konstante}, \qquad (2)$$

wobei c_1', c_2' usw. die Konzentrationen der Faktoren, c_1, c_2 usw. die der Produkte der elektrolytischen Reaktion, n_1' usw. und n_1 usw. ganze Zahlen sind, deren jede die Anzahl g-Äquivalente, in einem g-Molekül der in Frage kommenden Substanz darstellt.

Als besondern Fall wollen wir nun annehmen, dass die Polarisation nur durch die Anhäufung von Reaktionsprodukten verursacht wird. Ausserdem wollen wir als noch speziellern Fall annehmen, dass die Polarisation durch die Ansammlung nur eines einzigen Produktes bedingt wird, und dass der Vorgang, durch welchen dieses Produkt entfernt wird, ein chemischer ist, der dem Gesetz von Guldberg und Waage gehorcht. Dementsprechend wird Gleichung (2):

$$E = \frac{RT}{F} \ln c_1^{\frac{1}{n_1}}, \qquad (3)$$

während die Reaktionsgeschwindigkeit V durch die Gleichung $V = k c_1^{m_1}$ gegeben ist, wo m_1 die Reaktionsordnung darstellt. Strom kann nur in dem Masse, als die Reaktion vor sich geht, fliessen und ist demnach V proportional. Wir können also schreiben $I = k' c_1^{m_1}$, woraus folgt $\ln c_1 = \ln I^{\frac{1}{m_1}} + \text{Konstante}$. Substituieren wir nun in Gleichung (3), so bekommen wir:

$$E = \frac{RT}{m_1 n_1 F} \ln I + \text{Konstante}$$

oder:
$$E = \frac{0{\cdot}002\,T}{m_1 n_1} \log_{10} I + B. \qquad (4)$$

Versuchen wir nun, eine ähnliche Gleichung für den allgemeinern Fall, wenn zwei oder mehr Produkte angesammelt werden, zu bekommen, so finden wir, dass dies nur dann möglich ist, wenn gewisse einfache Beziehungen zwischen den verschiedenen Werten von m und n bestehen.

Man kann aus der Entwicklung der Gleichung (4), wie Haber (loc. cit.) sie gegeben hat, leicht zu der Ansicht gelangen, dass unsere allgemein anerkannte Theorie ohne Zuhilfenahme von weitern Hypothesen, für alle Fälle von Polarisation direkt zu einer Gleichung von derselben logarithmischen Form führt. Wir sehen aber, dass dies nicht der Fall ist. Wenn die Polarisation in der Erschöpfung von einer oder mehrern Substanzen, die in der elektrolytischen Reaktion aufgebraucht werden, ihren Grund hat, nimmt die Gleichung eine völlig verschiedene Form an. Auf diesen Punkt werden wir gleich zurückkommen. Aber selbst, wenn wir wie oben annehmen, dass die Polarisation durch die Anhäufung eines einzigen Produktes bedingt wird, so müssen wir, um Gleichung (4) zu erhalten, eine wichtige Annahme machen, nämlich dass die Substanz nach dem einfachen Guldberg-Waageschen Gesetz entfernt wird. Diese Annahme enthält aber wiederum zwei andere, erstens dass der fragliche Vorgang eine homogene chemische Reaktion ist, d. h. dass er keine Vorgänge, wie z. B. die der Diffusion, mit einschliesst; und zweitens, dass die umgekehrte Reaktion nur in zu vernachlässigendem Masse stattfindet. Die letztere Annahme ist zweifellos in den meisten Fällen derart, wie wir sie hier in Betracht ziehen[1], berechtigt, ob aber die erstere Annahme berechtigt ist, kann nur durch den Versuch entschieden werden.

Gleichung (4) ist spezieller und bestimmter als Gleichung (1), denn erstere versucht uns, über die Grösse A mehr zu sagen, als dass sie bei gegebener Temperatur eine Konstante ist. Nun haben tatsächlich mehrere Forscher bewiesen, dass in einer Anzahl von Fällen Gleichung (1) mit ziemlicher Genauigkeit gilt, dass aber anderseits die Werte für A nicht nur aus Gleichung (4) nicht berechnet werden können, sondern durchaus nicht damit im Einklang stehen, da A in den meisten Fällen sich als grösser wie $0{\cdot}002\,T$ erweist, während die Gleichung verlangt, dass

[1]) Sie muss indes zu falschen Schlüssen führen, sobald E sehr klein ist, d. h. wenn das Gleichgewicht erreicht ist.

es entweder gleich oder ein einfacher Bruchteil desselben sein muss da n und m der Definition nach immer ganze positive Zahlen sind.

Die Werte von A für die in Fig. 2 wiedergegebenen Versuchsresultate lassen sich bestimmen, wenn man die Neigung der geraden Linie bestimmt, die am besten den einzelnen Punkten genügt. Ist E in Volt ausgedrückt, so ist der so bestimmte Wert 0·159. In ähnlicher Weise erhalten wir aus einem andern Versuch der bei derselben Temperatur von 22° angestellt war, den Wert von $A = 0{\cdot}157$. Der Maximalwert, der die Gleichung (4) genügt, ist 0·058, wenn m und n beide gleich eins sind.

Zwischen 35·5 und 36·5° wurden vier Versuche ausgeführt. Die aus diesen bestimmten Werte von A waren 0·166, 0·157, 0·162, 0·163, mit dem Durchschnittswert 0·163. Der Unterschied von 3% zwischen diesem und dem Durchschnittswert 0·158 für 22° ist wahrscheinlich bedeutend grösser als der Versuchsfehler und beweist demnach, dass A mit der Temperatur wächst; ob aber auch proportional der Temperatur, wie Gleichung (4) verlangt, kann aus unsern Versuchen nicht genau bestimmt werden.

Da sich nun ergibt, dass unsere Versuche mit Gleichung (4) nicht im Einklang stehen, so folgt, dass zum mindesten eine unserer Annahmen, auf denen die Gleichung fusst, falsch ist. Am meisten scheint die Annahme, dass der die Polarisation bedingende Prozess, eine in homogener Phase verlaufende chemische Reaktion ist, irrtümlich. Und ist nicht auch, ohne dass unsere Versuche dies erwiesen, diese Annahme unwahrscheinlich[1])? Ist es nicht viel wahrscheinlicher, dass die Prozesse, einerlei wie sie auch sein mögen, in der Oberflächenschicht verlaufen, welche den Übergang von Metall zu Elektrolyt bestimmt, und dass Diffusionsvorgänge nach dieser Schicht hin, von ihr weg oder durch sie hindurch eine wichtige Rolle spielen?

Zwei wichtige Diffusionsvorgänge bieten sich gleich als mögliche Ursache der Polarisation dar, die Diffusion von gasförmigem Wasserstoff von der Elektrode und die Diffusion von Wasserstoffionen nach derselben hin. Diese aber können beide mittels gewisser allgemeiner Kriterien ausgeschaltet werden.

Wenn eine Polarisation durch die Anhäufung von Endprodukten der Elektrolyse verursacht wird, so gibt es in der Regel, besonders wenn dies Produkt gasförmig ist, irgend ein Potential, bei dem die Konzentration so gross wird, dass eine neue Phase plötzlich entsteht, wobei

---

[1]) Siehe Nernst, Diese Zeitschr. **47**, **52** (1904).

der Strom anfängt, schneller anzuwachsen. Es entsteht also, mit andern Worten, ein Kontinuitätsbruch in der Polarisationskurve. Wir haben aber tatsächlich keinen solchen Bruch innerhalb unserer Versuche, also bis über 0·7 Volt bemerkt, obgleich der Wasserstoff bei diesem Potential unter einem Druck von über 10^{24} Atmosphären sich befinden musste, falls die Polarisation durch die Ansammlung von gasförmigem Wasserstoff verursacht würde — offenbar ein Unding. Wären noch andere Beweise erforderlich, so würde auch die Tatsache, dass beim Erscheinen der Wasserstoffblase an der Elektrode keine Änderung im Strome sich zeigte, beweisen, dass der gasförmige Wasserstoff keine wesentliche Rolle bei dem Phänomen spielt.

Wir können ebenfalls beweisen, dass die Diffusion des Wasserstoffions nicht von Wichtigkeit ist. Angenommen, die Konzentration desselben werde in gewisser Entfernung von der Elektrode durch Umrühren oder durch Konvektion konstant erhalten, dann müsste, falls der Strom von der Diffusion des Wasserstoffions abhinge, dieser proportional sein der Differenz zwischen jener konstanten Konzentration und der Konzentration an der Elektrode. Bei Verminderung der letztern müsste die Differenz sich einer Konstanten nähern, und somit dürfte unsere logarithmische Formel nicht länger Gültigkeit haben. Der Strom müsste also, anstatt mit zunehmendem Potential mehr und mehr anzuwachsen, einen konstanten Wert annehmen. Brunner[1]) hat zwar dies Prinzip wohl gewürdigt, aber er ist doch der Ansicht, dass der Verbrauch der Wasserstoffionen in der Nähe der Elektrode für die Polarisation verantwortlich ist, und er führt Versuche an, um seine Ansicht zu rechtfertigen; aber abgesehen von dem oben Angeführten, was gegen diese Ansicht spricht, lassen sich andere völlig entscheidende Argumente dagegen anführen, wie z. B., dass, wenn Wasserstoff auf gewissen Metallen, wie Platin und Eisen, abgeschieden wird, die Polarisation durch gründliches Waschen der Elektrode nicht zerstört wird, sondern erst nach Stunden und Tagen verschwindet. Offenbar kann die Diffusion der Wasserstoffionen mit dieser Erscheinung nichts zu tun haben.

Man könnte mit einigem Recht fragen, ob nicht der Prozess möglicherweise ganz oder doch zum Teil auf einem Diffusionsprozess beruht, da wir gesehen haben, dass sich fast momentan nach Anlegung der äussern elektromotorischen Kraft ein stationärer Zustand einstellt, während Diffusionsprozesse gewöhnlich erst nach geraumer Zeit einen stationären Zustand erreichen. Die Antwort muss lauten, dass, wenn irgend ein

---

[1]) Diese Zeitschr. **47**, 56 (1904).

Teil der Polarisation auf einem Diffusionsprozess beruht, diese Diffusion durch eine Schicht von ausserordentlich geringer Dicke statthaben muss. Wir können noch hinzufügen, dass, da die Diffusion langsam sein muss, um die Polarisation zu bedingen, entweder die Schicht der Diffusion einen sehr grossen Widerstand bieten muss, oder dass der diffundierende Körper in ausserordentlich kleiner Konzentration vorhanden ist.

Wir haben also Grund anzunehmen, dass der die Polarisation bedingende Prozess keine homogene Reaktion, noch ein Diffusionsprozess über eine grössere Entfernung sein kann.

Die Theorie der Überspannung, mit der die Verfasser diese Versuche begannen, war die folgende: Die Reaktion $2H^{\cdot} + 2\Theta = H_2$ verläuft nicht in einer einzigen Stufe, sondern in diesen beiden: $H^{\cdot} + \Theta = H$ und $2H = H_2$. Die Reaktion, deren geringe Geschwindigkeit zu Polarisationserscheinungen führt, ist die zweite. Mit andern Worten, es hängt das Potential einer Wasserstoffelektrode von der Konzentration des monatomen Wasserstoffs ab, und diese Konzentration wächst rasch während der kathodischen Polarisation wegen der Langsamkeit derjenigen Reaktion, welche denselben entfernt. Zum Beispiel würde bei einem Polarisationspotential von 0·7 Volt die Konzentration dieses Körpers an der Elektrode 10^{12} mal so gross sein als im Gleichgewicht mit gewöhnlichem Wasserstoff. Trotzdem können diese beiden Konzentrationen absolut genommen sehr klein sein, und wahrscheinlich sind sie es auch. Der Unterschied in der Polarisation bei verschiedenen Kathoden würde dann in der verschiedenen katalytischen Wirksamkeit des Elektrodenmaterials seine Erklärung finden.

Obgleich diese Theorie von Tafel[1]) aufgestellt ist, hat sie doch in den verschiedenen Diskussionen über Überspannungserscheinungen sonst keine Verwendung gefunden. Es spricht aber trotzdem vieles für sie. Wir sind tatsächlich imstande, die elektrolytische Reaktion in den beiden oben bezeichneten Stufen verlaufen zu lassen. Wenn wir Wasserstoff auf einer Palladiumkathode abscheiden, so wird der ohne besondere Polarisation gebildete Wasserstoff durch das Metall absorbiert, wo er dann, wie durch zwei unabhängige Methoden[2]) erwiesen ist, im monatomen Zustande vorhanden ist. Wird der Wasserstoff dann aus dem Palladium entfernt, so erscheint er in der Form des gewöhnlichen Wasserstoffs H_2.

Aber wir besitzen noch stärkere Argumente zugunsten dieser Theorie.

---

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 200 (1900).

[2]) Hoitsema, Diese Zeitschr. **17**, 1 (1895). — Winckelmann, Drud. Ann. **6**, 104 (1901).

Diejenigen Metalle, in deren Gegenwart die elektrolytische Ausscheidung von Wasserstoff und die umgekehrte Reaktion, die elektrolytische Lösung von Wasserstoff am besten vor sich gehen, hauptsächlich also Platin und Palladium, sind gerade die, bei denen wir besondern Grund für die Annahme haben, dass sie die Reaktion $2H \rightleftarrows H_2$ katalysieren (natürlich wenn in der einen, so auch in der andern Richtung). Unter den meisten Umständen ist diese Reaktion zweifelsohne eine sehr langsame. Wasserstoff ist ja bei gewöhnlicher Temperatur ein ziemlich träger Körper, aber in Gegenwart von Palladium oder Platinschwarz reduziert er eine grosse Anzahl Substanzen mit Leichtigkeit.

So begünstigen diese Metalle auch die Vereinigung von Wasserstoff mit andern Elementen, wie z. B. Sauerstoff und den Halogenen. Ausserdem wird in jedem bislang bekannten Falle, wo Wasserstoff durch eine Reaktion entsteht, diese Reaktion durch diese Metalle katalytisch beschleunigt. Wir erwähnen die Einwirkung von Metallen auf Säuren, die Reduktion von Wasser durch Chromosalze, die Zersetzung einer Natriumlösung in flüssigem Ammoniak[1]). Möglich ist es ja, dass eine jede dieser Reaktion in besonderer Weise katalysiert wird; aber es erscheint viel plausibler, dass das Metall in jedem Falle einfach die langsame Reaktion $2H \leftrightarrows H_2$ katalysiert, und dass hierin ebenfalls die Erklärung für die elektrolytische Reaktion, die wir hier behandeln, liegt. Man darf nicht übersehen, dass Metalle wie Quecksilber und Blei, bei denen die Überspannung am höchsten ist — die also die schlechtesten Katalysatoren für die elektrolytische Reaktion sind — von nur geringem Einfluss auf alle oben erwähnten Reaktionen sind.

Obgleich wir nun das a priori Einleuchtende dieser Erklärung betont haben, sind wir doch gezwungen, zuzugeben, dass unsere Versuche, wenn sie auch in keiner Weise der Theorie widersprechen, doch keinerlei Beweis dafür erbringen, ausser soweit sie uns in den Stand setzen, gewisse andere Erklärungen auszuschliessen, wodurch der Möglichkeitsbereich begrenzt wird. Wenn die Hauptreaktion, die der Polarisation zugrunde liegt, die Bildung des gewöhnlichen Wasserstoffs aus dem monatomen ist, dann beweisen unsere Versuche nur, dass diese Reaktion nicht in einer einzigen homogenen Phase verläuft. Da der monatome Wasserstoff höchstwahrscheinlich in äusserst kleiner Konzentration zugegen ist, so würde dies die Langsamkeit irgend eines Diffusionsprozesses, in dem derselbe eine Rolle spielt, erklären, selbst wenn die Diffusion durch eine dünne Schicht hindurch stattfände.

[1]) Die interessante Tatsache, dass diese letzte Reaktion durch Platin stark beschleunigt wird, wurde uns durch Dr. C. A. Kraus mitgeteilt.

Um nun zu unsern experimentellen Resultaten zurückzukehren, so haben wir gesehen, dass sie durch eine Anzahl beinahe paralleler gerader Linien dargestellt werden können, deren Gleichungen vom Typus $E = A \log I + B$ sind. Wir wollen nun die Grösse B näher betrachten.

Während die Zelle in der für eine einzelne Versuchsreihe erforderlichen Zeit übereinstimmende und konstante Resultate gab, war doch von Tag zu Tag eine gewisse Abweichung vorhanden, so dass die Resultate von zwei verschiedenen Tagen beim Aufzeichnen durch zwei parallele, aber nicht immer übereinstimmende Linien dargestellt wurden. Das heisst, der Wert von B erwies sich nicht als konstant, sondern variierte aus irgend welchen unbekannten Gründen mit der Zeit[1].

Nehmen wir nun die verschiedenen Geraden in unserm Untersuchungsgebiet als praktisch parallel an, und setzen wir für A den Mittelwert, so können wir unsere sämtlichen Resultate angenähert durch die Gleichung $E = 0{\cdot}160 \log_{10} I + B$ wiedergeben, wobei B zwischen den extremen Werten 0·014 und 0·069 liegt, wenn E in Volt und I in Millionstelmilliampère ausgedrückt wird.

Die zeitlichen Schwankungen in B machten es schwierig, die Änderung dieser Grösse mit der Temperatur zu bestimmen, da die an verschiedenen Tagen bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Werte kaum weiter auseinander lagen, als die bei verschiedenen Tagen bei derselben Temperatur. Auch schlugen Versuche, diese Frage dadurch zu lösen, dass die Temperatur plötzlich hin und zurück geändert wurde, fehl, da es sich herausstellte, dass nach einer Temperaturänderung mindestens mehrere Stunden nötig waren, um konstante Bedingungen wieder herzustellen. Der Einfluss der Temperatur auf die Polarisation kann nicht gross sein, und im grossen ganzen deuten unsere Versuche darauf hin, dass bei gegebenem Potential der Strom, wenn überhaupt verschieden, so um so kleiner ist, je höher die Temperatur.

---

[1]) Es ist nicht unmöglich, dass diese Variation durch Änderungen im Barometerdruck verursacht wurden; denn wenn auch kleine Druckänderungen keinen merklichen Einfluss auf das Potential der reversiblen Wasserstoffelektrode ausübt, so könnten sie doch von grossem Einfluss auf die Geschwindigkeit des irreversiblen Prozesses sein, welcher die Polarisation bedingt. Und dies wird durch Versuche von Tammann und Nernst [Diese Zeitschr. **9**, 1 (1892)] in der Tat sehr wahrscheinlich gemacht, welche den stark verzögernden Einfluss des Druckes auf Reaktionen zwischen Metallen und Säuren zeigen. Da in diesen Versuchen die Bildung des gasförmigen Wasserstoffs aus Wasserstoffionen das einzige gemeinsame Merkmal ist, so wird wahrscheinlich gerade diese Reaktion durch den Druck verzögert. Wir beabsichtigen, in nächster Zeit den Einfluss des Druckes auf die Polarisation des Wasserstoffs eingehend zu studieren.

Dieses Resultat scheint auf den ersten Blick dem allgemeinen Gesetz zu widersprechen, nach dem die Geschwindigkeit physikalisch-chemischer Reaktionen mit der Temperatur rasch zunimmt, aber man darf nicht vergessen, dass dieses Gesetz nur für bestimmte Konzentrationen der reagierenden Substanzen gilt, während, wenn das Potential konstant gehalten wird, die Temperatur dagegen erhöht wird, die Konzentrationen der reagierenden Substanzen sehr beträchtlich verringert werden können.

Bislang haben wir eine interessante Erscheinung noch nicht erwähnt, welche eintrat, sobald die Spannung viel höher als 0·7 Volt stieg. Bei solch hohen Potentialen fing der Strom häufig an zu schwanken, während der Wasserstoff gleichzeitig in einer Anzahl kleiner Bläschen nicht nur an der Oberfläche des Quecksilbers, sondern auch zwischen Quecksilber und Röhre manchmal bis zu 1 cm unter der Oberfläche entstand, statt wie sonst eine einzige Gasblase oben auf dem Quecksilbermeniskus zu bilden. Dies ist nicht ein solcher Knickpunkt in der Polarisationskurve wie der oben erwähnte, der auf die plötzliche Entstehung irgend eines neuen Produktes der Elektrolyte hinweist, denn er ist nicht von plötzlichem Stromanstieg begleitet, sondern im Gegenteil gewöhnlich von einer Abnahme des Stromes bis zu abnorm niedrigen Werten.

Wahrscheinlich verursachen Änderungen in der Oberflächenspannung des Quecksilbers, die durch die Polarisation hervorgerufen werden, diese Erscheinung, aber man kann auch an die Bildung eines unbeständigen Wasserstoffamalgams denken, und diese Hypothese sollte nicht ohne weiteres verworfen werden, bis weitere Versuche angestellt sind.

Man sieht, dass die hier beschriebenen Versuche eigentlich eine Anzahl neuer Probleme gebracht haben, anstatt das alte Problem zu lösen; sie müssen daher als vorläufige gelten, die zu einer gründlichern Untersuchung führen sollen. Da wir indes durch besondere Umstände daran gehindert sind, unsere Arbeit sogleich fortzusetzen, haben wir hiermit die Resultate, so weit sie bislang reichen, veröffentlicht.

Zusammenfassung.

Die bei der elektrolytischen Abscheidung auf einer Quecksilberkathode beobachtete Polarisation wurde studiert, zu welchem Zweck ein Apparat so konstruiert war, dass soweit als möglich alle Verunreinigungen und Nebenreaktionen ausgeschlossen waren.

Die Polarisationskurve bis zu 0·7 Volt herauf ist regelmässig und zeigt keinen Kontinuitätsbruch. Die Beziehung zwischen Potential E

und Strom I wird sehr genau durch die Gleichung $E = A \log I + B$ wiedergegeben, worin A und B Konstanten sind.

Die Theorie dieser logarithmischen Gleichung wird besprochen.

Es wird gezeigt, dass die Polarisation nicht durch die Langsamkeit der Diffusion der Wasserstoffionen zur Elektrode, noch der Wasserstoff von der Wasserstoffelektrode weg verursacht werden kann, sondern dass sie durch irgend eine Zwischenreaktion bedingt sein muss.

Eine Theorie über die Natur dieser Reaktion wird vorgeschlagen.

Der Einfluss der Temperatur auf die Polarisation wird in Erwägung gezogen.

Gewisse unerwartete Erscheinungen, die bei der Polarisation auftreten, werden besprochen.

Harvard-College, Cambridge, Mass.

Das gegenseitige Verhalten von Kalium- und Natriumsulfat.

Von

J. H. van't Hoff und **H. Barschall.**

Bezugnehmend auf das Referat der Arbeit von Herrn Gossner in dieser Zeitschrift[1], teilen wir die Versuche mit, welche nach unserer frühern Veröffentlichung über das gegenseitige Verhalten von Kalium- und Natriumsulfat[2] angestellt wurden.

Die Frage, um die es sich handelte, bezog sich auf folgende Meinungsverschiedenheit: Einerseits[3] wird behauptet, dass ein Doppelsalz von Kalium- und Natriumsulfat besteht von der konstanten Zusammensetzung $K_3Na(SO_4)_2$, das vielfach als Glaserit benannt wird; andere[4] dagegen meinen, dass nicht konstante Zusammensetzung vorliegt, und Glaserit dem Maximum an Kaliumsulfat in einer Reihe von isomorphen Mischungen entspricht. Das von Kubierschky beschriebene Doppelsulfat $K_4Na_2(SO_4)_3$ [5] gab uns die Anregung, diese Frage nochmals zu prüfen, da auch Glaserit als natürliches Salzvorkommnis in der Untersuchung der ozeanischen Salzbildungen aufgenommen war. Diese Prüfung führte uns zu der Annahme von Isomorphie. Seitdem ist Herr Gossner[6] in der erwähnten Arbeit zum entgegengesetzten Resultat gekommen.

Zur Nachprüfung haben wir indirekte Anhaltspunkte, spezifisches Gewicht usw., unberücksichtigt gelassen, sondern uns auf die direkte Frage beschränkt: Sind in den einheitlichen Kaliumnatriumsulfatpräparaten analytisch nachweisbare Zusammensetzungsdifferenzen vorhanden?

Um einen Meinungsausgleich in die Wege zu leiten, sind zunächst die gegenseitigen Präparate ausgetauscht worden.

---

[1]) Bd. **54**, 628 (1906).

[2]) Sitzungsber. der Kgl. Preuss. Akad. der Wissensch. **1903**, 359.

[3]) Retgers, Diese Zeitschr. **6**, 205 (1890).

[4]) Naumann-Zirkel, Elemente der Mineralogie. 14. Aufl. S. 549.

[5]) Sitzungsber. der Kgl. Preuss. Akad. der Wissensch. **1902**, 404.

[6]) Zeitschr. für Kryst. **39**, 155 (1902).

Wir sandten Herrn Groth eine Probe des von Kubierschky dargestellten Salzes, eine andere des von uns nach dessen Vorschrift erhaltenen, schliesslich Kristalle mit 71 % K_2SO_4 (Glaserit entspricht 78·6 %), wie sie von Herrn Jaeger gemessen wurden mit dem in unserer frühern Arbeit erwähnten Resultat. Vorher hatte noch Herr Voerman ein von Herrn Barschall als mit 73·2 angegebenes Präparat nachgeprüft und 73·1 gefunden.

Das wesentliche Resultat der Nachprüfung seitens Herrn Groth und Gossner war, dass die betreffenden Präparate nicht als einheitlich anzuerkennen sind, und wir müssen zugeben, dass unsere aus natriumsulfatreichen Lösungen erhaltenen Kristalle, auch wenn ganz gut messbar, etwas getrübt sind.

Die Kristalle, welche wir von Herrn Gossner erhielten, waren wasserklar, dennoch weckte eine Vorprobe etwas Verdacht, da bei Einwirkung von Wasser auf das fein verriebene Salz die mikroskopisch verfolgte Kaliumsulfatausscheidung mit sehr ungleicher Geschwindigkeit erfolgte, und zwar so, dass die von Herrn Gossner aus kaliumsulfatarmen Lösungen erhaltenen Kristalle diese Kaliumsulfatausscheidung erst sehr langsam zeigten. Diese Probe war so charakteristisch, dass, bei Unkenntnis der Herkunft, sofort ermittelt werden konnte, mit welcher Probe man es zu tun hatte. Mit diesem Verhalten stimmte die Analyse, welche bei dem aus der kaliumsulfatärmsten Lösung ($2\,Na_2SO_4 : 1\,K_2SO_4$) erhaltenen Präparate zu 74·8 statt 78·6 % K_2SO_4 führte, allerdings mit der kleinen uns zur Verfügung gestellten Menge (0·196 g in 500 ccm gelöst gab in je 200 ccm, resp. 0·0928 und 0·0936 g $KClO_4$).

Nach gegenseitiger Mitteilung dieser Ergebnisse haben wir uns bemüht, möglichst einheitliche Kristallisationen zu erhalten, während Herr Groth uns grössere Mengen einer von ihm auf Einheitlichkeit geprüften Neudarstellung zur Verfügung stellte. Die Präparate waren aus möglichst natriumsulfatreichen Lösungen dargestellt.

Unser Präparat, das durch Waschen mit Wasser von etwaiger Mutterlauge befreit und von Herrn Klein als einheitlich bezeichnet war, enthielt 73·6 statt 78·6 % K_2SO_4 (0·4035 g wurden zu 50 ccm gelöst und davon je 20 ccm analysiert; es wurden erhalten 0·3317, resp. 0·3293 g K_2PtCl_6).

Die uns von Groth zugesandte Probe, deren Zusammensetzung nach Analyse des Herrn Gossner Glaserit entsprach, ergab uns 72·9 % K_2SO_4 (0·2069 g entsprachen 0·2408 g $KClO_4$, 0·2096 g entsprachen 0·2418 g).

Als auf unsere diesbezügliche Mitteilung Herr **Groth** die Bestimmung mittels Kaliumchlorat als unsicher bezeichnete, hat auf unsere Bitte Herr Dr. **Kusel** die Güte gehabt, wofür ihm hier unser bester Dank gebracht wird, die ihm völlig unbekannten Präparate auf ihren Kaliumgehalt zu prüfen, und zwar nach der Platinmethode.

Das von Herrn **Groth** zugesandte Präparat ergab 72·5 % K_2SO_4 (0·1011 g entsprechen 0·2041 g K_2PtCl_6).

Unser von Herrn **Klein** geprüftes Präparat ergab 74·8 % K_2SO_4 (0·1018 g entsprechen 0·2122 g K_2PtCl_6).

In Glaserit, aus kaliumsulfatreichen Lösungen erhalten, wurde 79·8 % K_2SO_4 gefunden (0·1017 g entsprechen 0·226 g K_2PtCl_6).

Wir können also unsere Meinung nicht zugunsten der Auffassung von konstanter Zusammensetzung im Glaserit ändern.

Über die Dissociationskonstanten schwacher Säuren.

Von

Edmond Bauer.

Um die Dissociationskonstante einer schwachen Säure, deren wässerige Lösungen unbeständig sind (z. B. der unterchlorigen Säure) zu messen, hat Sand[1]) eine von Prof. Nernst angeregte Methode angewendet, die leicht zu verallgemeinern ist.

Nach dem Vorschlag des Herrn Prof. Nernst habe ich diese Methode zuerst mit bekannten organischen Säuren geprüft und dann dieselbe zur Bestimmung der Affinitätskonstante der salpetrigen Säure benutzt.

Prinzip der Methode.

Man vergleicht die unbekannte Dissociationskonstante mit derjenigen der Kohlensäure (erste Valenz), die bei 18° gut bekannt, und deren Temperaturkoeffizient sehr klein ist[2]). Wir nehmen also an, dass bei 25° diese Konstante K_0 gleich:

$$3{\cdot}04\,.\,10^{-7} \text{ ist.}$$

Sättigt man eine Lösung des neutralen Kalium- oder Natriumsalzes der auf ihren Dissociationsgrad zu untersuchenden Säure KR (wo R das negative Radikal der Säure ist) bei gegebenen Temperatur- und Druckbedingungen mit CO_2, so wird nach der Nernstschen Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung die Konzentration der undissociierten H_2CO_3-Moleküle genau dieselbe sein wie in reinem Wasser. Die Dissociation der Kohlensäure in reinem Wasser ist so gering, dass man dieselbe vernachlässigen kann. Diese Konzentration kann leicht berechnet werden, wenn man ein für allemal den Absorptionskoeffizienten von CO_2 in reinem Wasser bei derselben Temperatur bestimmt hat.

---

[1]) Diese Zeitschr. **48**, 611 (1904).

[2]) Walker, Diese Zeitschr. **32**, 137 (1900).

Es sei b die Konzentration. Nun enthält infolge der Hydrolyse die Lösung eines neutralen Salzes einer schwachen Säure freies Alkali, das beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung in Natriumhydrocarbonat verwandelt wird, nach der Gleichung:

$$NaOH + CO_2 = NaHCO_3.$$

Das Bicarbonat kann in verdünnten Lösungen als vollkommen dissociiert betrachtet werden.

Es wird also mehr CO_2 als im reinen Wasser absorbiert; und die Gewichtszunahme, welche bekannte Volumina einer Lösung von bekanntem Salzgehalte beim Sättigen mit CO_2 erfahren, ergibt direkt die Konzentration a von $(HCO_3' + H_2CO_3)$; und da die Konzentration von H_2CO_3 b ist, so ist auch die Konzentration $a - b$ der HCO_3-Ionen bekannt, sowie diejenige $c - (a - b)$ der R'-Ionen.

Endlich ist die Konzentration der undissociierten HR-Moleküle:

$$c - [c - (a - b)] = a - b.$$

Wenn wir annehmen, dass das Salz völlig dissociiert ist, so hat man in der Lösung ein doppeltes Gleichgewicht:

$$H_2CO_3 = HCO_3' + H^{\cdot},$$

$$RH = R' + H^{\cdot},$$

woraus sich folgende Gleichungen ergeben:

$$\frac{[HCO_3'][H^{\cdot}]}{[H_2CO_3]} = K_0 = 3{\cdot}04 \,.\, 10^{-7},$$

$$\frac{[H^{\cdot}][R']}{[HR]} = K_x.$$

Daraus ergibt sich: $$K_x = \frac{[R][H_2CO_3]}{[HR][HCO_3']} K_0,$$

$$K_x = K_0 \frac{b\,[c - (a - b)]}{[a - b]^2}.$$

Versuchsanordnung.

Da die Säuren, die hier untersucht werden, viel stärker als die Kohlensäure sind, so ist die Differenz $a - b$ sehr klein, und ein kleiner Fehler bei einer der Quantitäten a oder b ist für die Konstante K_x jedenfalls von Belang.

Es muss also die Absorption von CO_2 in reinem Wasser, wie in der Lösung, möglichst genau bestimmt sein.

I. Absorption von CO_2 im reinen Wasser bei 25°.

Man füllt einen Kolben, dessen Gewicht und Kapazität genau bekannt sind, fast vollständig mit reinem Wasser; dann wird durch das Wasser ein heftiger kohlensäurefreier Luftstrom gesaugt. Zunächst wird durch eine erste Wägung das Volumen des im Kolben enthaltenen Wassers genau bestimmt; ferner wird dem Apparat ein Chlorcalciumrohr zugefügt, durch welches die aus dem Kolben kommende Kohlensäure geleitet wird; nun erfährt man durch eine zweite Wägung das totale Gewicht des Untersuchungsapparates. Schliesslich wird so lange durch das Absorptionsgefäss reine Kohlensäure getrieben, bis das Gewicht konstant bleibt, d. h. bis das Wasser ganz gesättigt ist. Der Unterschied zwischen dem Ergebnis dieser dritten Wägung und der zweiten gibt das Gewicht der absorbierten CO_2. Nur müssen zweierlei Korrektionen in Betracht gezogen werden. Erstens besteht die Atmosphäre im Kolben und im Chlorcalciumrohr am Schluss des Experimentes nicht mehr aus Luft, sondern aus Kohlensäure. Dieses Korrektionsglied kann man leicht berechnen, denn man kennt genau das Volumen dieser Atmosphäre. Zweitens wird die im Wasser aufgelöste Luft durch den CO_2-Strom hinausgetrieben; diese Luftmenge, welche immer sehr klein ist, ergibt sich aus dem Absorptionskoeffizienten der Luft und aus dem atmosphärischen Druck. Zur Kontrolle wurde nach jedem Versuch ein zweiter Luftstrom durch den Apparat getrieben: bei gut geratenen Versuchen waren beide Gewichte vor und nach dem Experiment einander gleich. Um eine möglichst grosse relative Genauigkeit zu erlangen, wurde immer eine grössere Menge von Wasser etwa 900—1000 ccm gebraucht, welche auf 1 mg genau gewogen wurde. Man weiss, dass bei Anwendung von grössern Gefässen die aus der Feuchtigkeit der äussern Glaswand herrührenden Fehler von verhältnismässig geringerer Bedeutung sind.

Um eine vollständige Sättigung zu erreichen, bedurfte es jedesmal einer ein- bis zweistündigen Kohlensäuredurchleitung, bei welcher die Flüssigkeitsmenge um weniger als $^1/_{1000}$ abnahm.

Zum Schluss, um sicher zu sein, dass die Sättigung wirklich erreicht war, wurde ein Versuch in folgender Weise ausgeführt: durch das Wasser wurde die Kohlensäure zuerst bei 10—15° geleitet, so dass Übersättigung stattfand, dann wieder bei 25°, bis sich das Gleichgewicht wieder hergestellt hatte. Die Ergebnisse dieses Versuches waren dieselben als die der andern.

Versuchsergebnisse.

	Volumen des Wassers	Druck $H-f$	Gesamte Gewichts-zunahme des Gefässes	Korrigierte Gewichts-zunahme des Wassers allein	Absorptions-koeffizient
I.	965·3	731·1	1·391	1·361	0·7572
II.[1]	970·5	735·5	1·404	1·376	0·7569
III.	959·9	731·5	1·390	1·359	0·7599

Mittelwert des Absorptionskoeffizienten:

$$\alpha = 0{\cdot}758.$$

Aus dem Wert von α wird leicht der Wert der Löslichkeit der CO_2:

$$l = \frac{\text{Konzentration von } CO_2 \text{ in der Lösung}}{\text{Konzentration im Gaszustand}}$$

berechnet.

$$l = \alpha(1 + {}^1\!/\!_{273}\, t) \qquad t = 25^0$$
$$l = 0{\cdot}826.$$

In einer jüngst erschienenen Arbeit hat Geffcken[2]) durch eine volumetrische Methode:

$$l = 0{\cdot}8255$$

gefunden. Die Übereinstimmung ist also eine sehr gute.

II. Absorption in organischen Salzlösungen.

Die Versuchsanordnung war genau die gleiche, wie bei der Absorption in reinem Wasser, nur wurden die Lösungen folgendermassen hergestellt: jedesmal wurde mit einem bestimmten Gewicht reinen Kahlbaumschen Salzes ein Liter der Lösung hergestellt; die Dichte der Lösung wurde immer durch direkte Wägung festgestellt, um durch Wägung des Absorptionskolbens das Volumen der Flüssigkeit zu messen.

Versuchsergebnisse. 1. Buttersäure.

Konzentration in g-Molekülen pro Liter.

	Buttersaures Natrium C	Absorbiertes CO_2 a	CO_2 im reinen Wasser b	$[HCO_3]$ $a-b$	$[R']$ $c+a-b$	$[HR]$ $a-b$	K_x
I.	0·1785	0·04294	0·03242	0·01052	0·1680	0·01052	$1{\cdot}50.10^{-5}$
II.	0·1277	0·04168	0·03258	0·00910	0·1186	0·0091	1·42 „
III.	0·2092	0·04434	0·03277	0·0116	0·1977	0·0116	1·47 „
IV.	0·2092	0·04460	0·03277	0·0118	0·1974	0·0118	1·41 „

[1]) Der Versuch II wurde mit Übersättigung gemacht.
[2]) Diese Zeitschr. **49**, 266 (1904).

Der Versuch II. wurde mit Übersättigung gemacht.

Mittelwert für Buttersäure bei 25⁰:

$$K = 1{\cdot}45 \,.\, 10^{-5}.$$

Ostwald hat durch direkte Messungen $K = 1{\cdot}49 \,.\, 10^{-5}$ gefunden. Eine spätere Diskussion wird uns zeigen, dass die Versuchsfehler für K_x einen Fehler von ungefähr 3% erwarten lassen.

Also sind beide Werte in guter Übereinstimmung, und diese Versuche können als Prüfung der Nernst-Sandschen Methode gelten.

2. Benzoesäure.

Konzentration in g-Molekülen pro Liter.

	Benzoesaures Natrium C	Absorbiertes CO_2 a	CO_2 im reinen Wasser b	$[HCO_3]$ $a-b$	$[R]$ $c+a-b$	$[HR]$ $a-b$	K_x
I.	0·1015	0·03652	0·03297	0·00355	0·098	0·00355	$7{\cdot}7 \,.\, 10^{-5}$
II.	0·1546	0.03717	0·03263	0·00455	0·1501	0·00455	7·2 „
III.	0·1118	0·03672	0·03286	0·00386	0·1080	0·00386	7·2 „
IV.	0·1438	0·03721	0·03280	0·00441	0·1394	0.00441	7·2 „

Versuch II. wurde mit Übersättigung gemacht.

Mittelwert für Benzoesäure bei 25⁰:

$$K = 7{\cdot}3 \,.\, 10^{-5}.$$

Der Ostwaldsche Wert ist $6{\cdot}5 \,.\, 10^{-5}$; zwischen beiden ist also eine Differenz von 10%. Der von mir gefundene Wert stimmt hingegen sehr gut mit dem von Euler ($7 \,.\, 10^{-5}$) und vollständig mit dem von Steinitz ($7{\cdot}28 \,.\, 10^{-5}$) ermittelten Wert für die Dissociationskonstante überein.

III. Salpetrige Säure.

Die Lösungen von salpetrigsaurem Kalium wurden durch Umsetzung von reinem $AgNO_2$ mit KCl hergestellt. Die Gewichtsverhältnisse wurden so gewählt, dass die Lösung, welcher man einige Tropfen HNO_3 hinzugefügt hatte, keinen Niederschlag durch Zusatz von KCl und nur einen äusserst geringen durch Zusatz von $AgNO_3$ ergab.

Diese Lösungen wurden zunächst mit Kaliumpermanganat titriert; es wurde dann ein direkt abgemessenes Volumen in den Versuchskolben eingegossen und durch die Flüssigkeit, um Oxydation zu vermeiden, anstatt Luft ein Wasserstoffstrom durchgeleitet. Die Versuche wurden endlich wie für die andern Salze fortgesetzt.

Versuchsergebnisse.

Konzentration in g-Molekülen pro Liter.

	Salpetrigsaures Kalium c	Absorbiertes CO_2 a	CO_2 im reinen Wasser b	$[HCO_3]$ $a-b$	$[NO_2']$ $c+a-b$	$[HNO_2]$ $a-b$	K_x
I.	0·0972	0·03387	0·03269	0·00118	0·096	0·00118	$6{\cdot}8.10^{-4}$
II.	0·0972	0·03390	0·03269	0·00121	0·096	0·00121	6·5 „
III.	0·129	0·03398	0·03254	0·00144	0·128	0·00144	6·1 „
IV.	0·129	0·03404	0·03260	0·00144	0·128	0·00144	6·2 „

Versuch IV. wurde mit Übersättigung gemacht.

Mittelwert: $K_{HNO_2} = 6{\cdot}4\,.\,10^{-4}$.

Diskussion der Resultate.

Die grösste Unsicherheit für die Konstante K ist auf die Wägungsfehler zurückzuführen. Es ist immer wahrscheinlich, obgleich man das Milligramm genau ablesen kann, dass bei grossen Glasoberflächen die Feuchtigkeits- und Temperaturänderungen Fehler von mehrern Milligrammen herbeiführen.

1. Bei den Versuchen mit reinem Wasser entspricht einem Wägungsfehler von 1 mg für den Absorptionskoeffizienten eine Differenz von weniger als $^1/_{1000}$. In unsern Versuchen sind relative Differenzen von ungefähr $0{\cdot}25\%$ vorhanden, also betragen die Wägungsfehler ungefähr 3 mg.

2. Für die Salzlösungen ist die Genauigkeit der Methode von der Konstante K abhängig.

Durch Differentiation kann man leicht ersehen, dass aus einem Wägungsfehler von 1 mg eine Differenz von:

$$\varepsilon = -\frac{1000}{44\,V}\left(\frac{1}{c+b-a} + \frac{2}{a-b}\right)$$

sich für K ergibt.

Wenn V ungefähr gleich 950 ccm $(c+b-a)$ gleich 0·1 und $(a-b)$ gleich 0·01 oder noch kleiner ist, so ist $\frac{1}{c+b-a}$ zu vernachlässigen, und es ergibt sich:

$$\varepsilon = -\frac{1}{20\,(a-b)},$$

oder, da: $a-b = \sqrt{\frac{K_0 b\,(c+b-a)}{K}}$, $K_0 = 3.10^{-7}$,

$b = 0{\cdot}033$, $c+b-a = 0{\cdot}1$,

$$\varepsilon = -{}^1/_{20}.10^4.10^{1/2}\sqrt{K}.$$

A. Buttersäure: $K = 1{\cdot}5\,.\,10^{-5}$,

$$\varepsilon = -{}^6/_{1000}.$$

Da die Wägungsfehler ca. 3 mg betragen, so beträgt die Unsicherheit von K ca. 2 %.

In der Tat sind die verschiedenen Werte von K nicht mehr als 3 % vom Mittelwert entfernt.

B. Benzoesäure: $K = 7 . 10^{-5}$,

$\varepsilon = -{}^{13}/_{1000}$.

Die Unsicherheit beträgt: 3 bis 4 %.
Also können die eventuellen Versuchsfehler nicht den Unterschied von 10 % zwischen dem Wert 7·3 und dem Ostwaldschen Wert erklären.

C. Salpetrige Säure: $K = 6{\cdot}5 . 10^{-4}$,

$\varepsilon = -{}^{37}/_{1000}$.

Die Unsicherheit beträgt 8 bis 10 %.

Kontrollversuche.

Die salpetrige Säure ist also keine sehr schwache Säure, woraus folgt, dass die Lösungen des reinen Kaliumsalzes keine merkliche Hydrolyse erfahren. Leitfähigkeitsversuche haben dieses Resultat bestätigt.

1. Die Leitfähigkeit einer Lösung, welche durch Mischung von 10 ccm einer 0·1-norm. $NaOH$-Lösung und 10 ccm einer ungefähr 0·1-norm. KNO_2-Lösung hergestellt wurden, ist gleich dem Mittelwert der beiden ersten Lösungen. Es waren z. B. in einer Versuchsreihe die Leitfähigkeiten proportional den Zahlen:

Nitrit: 34·20 Kalilauge 60·60
Mischung beobachtet 47·5
Mischung berechnet 47·4

2. Es wurden bei 18° die Leitfähigkeiten einer Serie von KNO_2-Lösungen wachsender Verdünnung und einer entsprechenden Serie von KCl-Lösungen gleicher Konzentration gemessen.

Die Resultate waren folgende:

Konzentration	Widerstand des mit KNO_2 gefüllten Leitfähigkeitsgefässes	Widerstand für eine KCl-Lösung gleicher Konzentration	Verhältnis
0·432-norm.	7·80 Ohm	7·18	1·08
$\frac{0{\cdot}432}{2}$ „	15·28 „	14·33	1·065
$\frac{0{\cdot}432}{4}$ „	29·20 „	27·9	1·046
$\frac{0{\cdot}432}{8}$ „	57·6 „	54·7	1·052
$\frac{0{\cdot}432}{100}$ „	645 „	595	1·08

Aus diesen Zahlen kann man die Wanderungsgeschwindigkeit des NO_2'-Ions berechnen, wenn man annimmt, dass das Verhältnis der beiden Leitfähigkeiten für unendliche Verdünnung $\frac{L_{KCl}}{L_{KNO_2}}$ gleich dem Mittelwert 1·06 ist.

$$\frac{L_{KCl}}{L_{KNO_2}} = \frac{v_K + v_{Cl}}{v_K + v_{NO_2}} = 1{\cdot}06,$$

oder: $$v_{NO_2} = \frac{v_K + \gamma_{Cl}}{1{\cdot}06} - v_K = \frac{64{\cdot}5 + 65{\cdot}5}{1{\cdot}06} - 645 = 58.$$

Zusammenfassung.

I. Es wurde die Nernst-Sandsche Methode für die Bestimmung des Dissociationsgrades schwacher Säuren mit organischen Säuren geprüft.

II. Es wurde die Dissociationskonstante der salpetrigen Säure bestimmt.

III. Es wurde das molekulare Leitungsvermögen des NO_2-Ions bestimmt.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. Dr. Nernst und Herrn Prof. Dr. Jahn für die Anregung zu dieser Arbeit und ihr reges Interesse an derselben wärmstens danken.

Berlin, Institut für physikalische Chemie,
Juli 1905.

Über Komplexbildung, Hydratation und Farbe.

Von

Gilbert Newton Lewis[1]).

In einer kürzlich unter dem Titel: „Hydratation in Lösung"[2]) erschienenen Notiz habe ich erörtert, welche Farbänderungen auftreten, wenn man zu einer Kupferbromidlösung ein farbloses Bromid und zu einer Kupfer- oder Kobaltchloridlösung ein farbloses Chlorid zusetzt. Nachdem ich darauf hingewiesen hatte, dass die Erklärung, die von Ostwald[3]) gegeben wurde, und die weite Annahme gefunden hat, nicht Stich hält, zeigte ich (wie ich glaube als erster), dass sich diese Erscheinung mit der ältern Anschauung in Einklang bringen lässt, nach der ja die Farbänderungen der Kupfer- und Kobaltlösungen auf Verschiedenheiten in der Hydratation zurückzuführen sind.

Ich bedaure, in meiner Notiz eine von Donnan und Basset[4]) gegebene Erklärung der Erscheinung nicht erwähnt zu haben, die den Grund der Farbänderung lediglich darin sieht, dass ein einfaches Ion in ein komplexes übergeht. Auf dies Versehen hat Herr Donnan[5]) in einer Notiz aufmerksam gemacht, in der er weiter die Wichtigkeit der neuern Theorien der Komplexbildung von Werner und von Abegg und Bodländer betont. Da es mir fernliegt, die Bedeutung dieser wertvollen Theorien zu bestreiten, möchte ich die vorliegende Frage noch einmal in ihrer einfachsten und greifbarsten Gestalt betrachten. Weshalb wird z. B. eine rote Kobaltchloridlösung blau nach Zugabe eines andern Chlorids?

Die drei Erklärungen für diesen Vorgang, wie sie je von Ostwald, Donnan und Bassett und mir gegeben wurden, lassen sich ausreichend durch die drei nachfolgenden Gleichungen darstellen:

$$Co^{\cdot\cdot}\,[\text{rot}] + 2\,Cl' = CoCl_2\,[\text{blau}] \qquad \text{(a)}$$

$$CoCl_2\,[\text{rot}] + 2\,Cl' = CoCl_4''\,[\text{blau}]^{6)} \qquad \text{(b)}$$

$$Co(H_2O)_n^{\cdot\cdot}\,[\text{rot}] + 2\,Cl' = CoCl_2\,[\text{blau}] + n\,H_2O. \qquad \text{(c)}$$

---

[1]) Übersetzt von H. Freundlich. [2]) Diese Zeitschr. **52**, 224 (1905).

[3]) Siehe Grundlinien der anorg. Chemie S. 639.

[4]) Trans. Chem. Soc. **81**, 939 (1902). [5]) Diese Zeitschr. **53**, 317 (1905).

[6]) Die nachfolgenden Überlegungen gelten in gleicher Weise, wenn statt oder gleichzeitig mit dem Auftreten von $CoCl_4''$ das Auftreten irgend eines ähnlichen Komplexes, etwa $CoCl_3'$, angenommen wird.

Nun ergibt sich aus Gleichung (a) und (b) auf Grund des Massenwirkungsgesetzes, dass das Verhältnis des roten Stoffes zum blauen nur von der Chlorionkonzentration abhängen kann. Nach Gleichung (c) aber hängt dies Verhältnis nicht ausschliesslich von der Chlorionkonzentration ab, sondern auch von der „aktiven Masse“ des Wassers.

Meine Versuche ergaben nun tatsächlich, dass Lösungen, die bezüglich des Kobaltchlorids und des Chlorions gleich konzentriert waren, sich doch in ihrer Farbe unterschieden, und zwar waren sie um so röter, je grösser die aktive Masse des Wassers war. Diese Tatsache zeigt nicht bloss, dass die von Ostwald und Donnan und Bassett gegebenen Erklärungen nicht ausreichen, sondern kann auch, abgesehen von jeder Hypothese, als bündiger Beweis dafür angesehen werden, dass der Farbenwechsel von Blau in Rot ein Vorgang ist, der mit Hydratation verknüpft ist.

Nach diesen Versuchen muss man also die Farbe als Funktion nicht einer, sondern zweier Variabeln, nämlich der aktiven Masse des Chlorions und des Wassers ansehen, ohne dass ich gerade auf die besondere Form der Gleichung (c) Gewicht legen möchte. Die Versuche von Donnan und Bassett sprechen ziemlich entschieden dafür, dass wenigstens ein Teil des in einer Kobaltchloridlösung anwesenden blauen Stoffes ein komplexes Anion ist. Vereinigt man dies Ergebnis mit den aus meinen Versuchen gezogenen Schlüssen, so ergibt sich nachfolgende Gleichungsform:

$$CoCl_2(H_2O)_n\,[\text{rot}] + m\,Cl' = CoCl_2(Cl)_m''\cdots m\,[\text{blau}] + n\,H_2O. \qquad \text{(d)}$$

Ähnliche Gleichungen können auch für die Kupfersalze angesetzt werden. Man hat einige Gründe anzunehmen, dass n eine ziemlich grosse Zahl ist. Ist sie anderseits klein und gleich der Zahl m, so entspricht die Gleichung der Wernerschen Theorie, wie sie von Kohlschütter[1]) auf die vorliegende Frage angewandt worden ist.

Möglicherweise ist der wahre Vorgang noch viel komplizierter, als wie er durch Gleichung (d) dargestellt wird. Jedenfalls muss es als experimentell festgestellt angesehen werden, dass in dem Vorgang, der mit der Farbänderung verknüpft ist, zwei Stoffe — Chlorion und Wasser — eine entscheidende Rolle spielen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1153 (1904).

Research Laboratory of Physical Chemistry,
Mass. Institute of Technology, 11. Jan. 1906.

Über das Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten. III.

Von

F. Barmwater.

In zwei frühern Arbeiten habe ich teils das Leitvermögen der Gemische von Salzen in verdünnten Lösungen[1]), teils das Leitvermögen der Gemische von Halbelektrolyten[2]) studiert. In vorliegender Arbeit wird die Theorie auf Gemische beider Klassen von Elektrolyten mit einem gemeinsamen Säurerestion geprüft. Die Untersuchungen beschränken sich auf sehr verdünnte Lösungen.

Theoretisches.

Die Konzentrationen werden als g-Äquivalente im Kubikzentimeter berechnet, und zwar wird die Säurekonzentration mit η, die der Salze mit $\eta_1, \eta_2, \eta_3 \ldots \eta_n$ bezeichnet. Der Dissociationsgrad der Säure wird mit y, derjenige der Salze mit $x_1, x_2, x_3 \ldots x_n$ bezeichnet. Der Dissociationsgrad der Säure wird von den Salzen sehr stark beeinflusst, dagegen hat die Säure nur einen geringen Einfluss auf den Dissociationsgrad der Salze, und wenn die Verdünnung genügend gross ist, können wir diese Einwirkung als verschwindend ansehen. Die Dissociationsgrade der Salze werden mithin — wie früher gezeigt[1]) — durch folgende Gleichungen bestimmt:

$$
\begin{aligned}
1 - x_1 &= r_1 \sqrt[3]{\eta_1 + \eta_2 + \cdots \eta_n} \\
1 - x_2 &= r_2 \sqrt[3]{\eta_1 + \eta_2 + \cdots \eta_n} \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (1) \\
1 - x_n &= r_n \sqrt[3]{\eta_1 + \eta_2 + \cdots \eta_n},
\end{aligned}
$$

während wir zur Bestimmung des Dissociationsgrades y der Säure die Gleichung:

---

[1]) Diese Zeitschr. **28**, 424—430 (1899).

[2]) Diese Zeitschr. **45**, 557—565 (1904).

$$\eta(1-y) = k.\eta.y(\eta y + \eta_1 x_1 + \eta_2 x_2 + \cdots \eta_n x_n) \tag{2}$$

haben, woraus:

$$y^2 + \left(\frac{\eta_1}{\eta} x_1 + \frac{\eta_2}{\eta} x_2 + \cdots \frac{\eta_n}{\eta} x_n\right) y - \frac{1}{k\eta} = 0.$$

folgt. Die Konstanten r werden aus den Dissociationsgleichungen der unvermischten Salze erhalten:

$$\Lambda = \Lambda_\infty - a\sqrt[3]{\eta},$$

wo Λ das Äquivalentleitvermögen bedeutet.

Hieraus erhält man:

$$x = 1 - r\sqrt[3]{\eta},$$

$$r = \frac{a}{\Lambda_\infty}.$$

Λ_∞ und a werden wie gewöhnlich nach der Methode der kleinsten Quadrate hergeleitet.

Wenn die Dissociationsgrade gefunden sind, werden die einzelnen Leitfähigkeiten berechnet aus:

$$\varkappa = y.\eta.\Lambda_\infty$$
$$\varkappa_1 = x_1.\eta_1.\Lambda_{1\infty}$$
$$\varkappa_2 = x_2.\eta_2.\Lambda_{2\infty}$$
$$\cdots\cdots$$
$$\varkappa_n = x_n.\eta_n.\Lambda_{n\infty},$$

wonach die Leitfähigkeit des Gemisches sich gleich:

$$\varkappa + \varkappa_1 + \varkappa_2 + \cdots \varkappa_n$$

ergibt.

Experimentelles.

Die Säuren wurden von Kahlbaum bezogen. Als Salze wurden die K- und Na-Salze verwendet; für eine Säure, die Buttersäure, zugleich das Ba-Salz. Die Grundlösungen der Salze wurden durch Neutralisation der Säurelösungen mit den berechneten Mengen reinster $NaOH$, KOH oder $Ba(OH)_2$-Lösungen hergestellt. Die Konzentration der Grundlösungen der Säuren wurden mittels Titrieren bestimmt. Die verschiedenen Gemische wurden, so wie früher, in der Weise hergestellt, dass bestimmte Mengen der verschiedenen Grundlösungen in einen 200 ccm-Messkolben hineinpipettiert wurden, und der Kolben dann bis zur Marke mit Wasser gefüllt wurde. Die Pipetten, die vorher genau ausgemessen waren, wurden mit Wasser nachgespült. — Das Wasser wurde von Kohlensäure durch mehrstündiges Hindurchsaugen von Luft gereinigt. Das Leitvermögen betrug gewöhnlich 2 bis $1{\cdot}5.10^{-6}$, welches vom Leitvermögen der Lösungen abgezogen wurde.

Essigsäure.

Konstantenbestimmungen.

Essigsaures Natrium.

$\Lambda_\infty = 79{\cdot}35 \qquad a = 343{\cdot}6 \qquad r = 4{\cdot}3301.$

Versuchsergebnisse:

Nr.	$\eta \,.\, 10^6$	$\varkappa \,.\, 10^6$	Λ beob.	Λ ber.	Diff.
1	49·0	3268	66·7	66·8	+ 0·1
2	36·9	2503	67·8	67·9	+ 0·1
3	24·7	1713	69·4	69·3	— 0·1
4	12·3	877·3	71·3	71·4	+ 0·1
5	4·92	362·6	73·7	73·5	— 0·2
6	1·965	147·1	74·9	75·0	+ 0·1

Essigsaures Kalium.

$\Lambda_\infty = 101{\cdot}2 \qquad a = 390{\cdot}1 \qquad r = 3{\cdot}8548.$

Nr.	$\eta \,.\, 10^6$	$\varkappa \,.\, 10^6$	Λ beob.	Λ ber.	Diff.
1	45·90	4016	87·6	87·2	— 0·4
2	34·33	3042	88·6	88·5	— 0·1
3	23·12	2082	90·1	90·1	±
4	11·62	1075	92·4	92·4	±
5	4·67	441·2	94·5	94·7	+ 0·2
6	1·879	181·2	96·4	96·4	±

Hieraus ergibt sich Λ_∞ für Essigsäure:

Essigsaures Natrium		Essigsaures Kalium	
Λ_∞	= 79·35	Λ_∞	= 101·2
$l_\infty\, Na$[1])	= 43·55	$l_\infty\, K$[1])	= 64·7
	35·80		36·5
$l_\infty\, H$[2])	= 312·3	$l_\infty\, H$[2])	= 312·3
Λ_∞	= 348·1	Λ_∞	= 348·8

Mittel $\Lambda_\infty = 348{\cdot}5.$

Mittels dieses Wertes wird k aus folgenden Beobachtungen hergeleitet:

Essigsäure.

Nr.	$\eta \,.\, 10^6$	Λ	$k \,.\, 10^{-6}$
1	10·540	14·07	55·859
2	20·073	10·27	55·675
3	25·393	9·15	55·629
4	49·557	6·55	56·050
5	93·414	4·79	55·886
			Mittel 55·82

[1]) Kohlrausch und v. Steinwehr, Sitzungsberichte der Kgl. preuss. Akad. der Wiss. **26** (1902).

[2]) Barmwater, Diese Zeitschr. **45**, 561 (1904).

Essigsäure + essigsaures Natrium (1).

Nr.	$\eta \cdot 10^6$	$\eta_1 \cdot 10^6$	$\varkappa \cdot 10^6$	$\varkappa_1 \cdot 10^6$	$(\varkappa + \varkappa_1) \cdot 10^6$	beob.
1	98·1	24·7	28·38	1712·8	1741	1727
2	98·1	12·3	54·46	878·62	933·1	931
3	39·4	4·92	52·05	361·73	413·8	414·6
4	39·4	1·965	111·95	147·44	259·4	259·6
5	49·4	12·3	27·41	878·62	906·0	905·6
6	19·8	4·92	26·58	361·73	388·3	389·7
7	19·8	1·965	60·33	147·44	207·8	207·3

Essigsäure + essigsaures Kalium (2).

Nr.	$\eta \cdot 10^6$	$\eta_2 \cdot 10^6$	$\varkappa \cdot 10^6$	$\varkappa_2 \cdot 10^6$	$(\varkappa + \varkappa_2) \cdot 10^6$	beob.
1	98·1	11·6	56·89	1071·5	1128·4	1127·2
2	98·1	4·68	128·55	443·08	571·6	572·9
3	65·4	7·76	55·59	725·37	782·0	781·7
4	42·1	1·879	121·83	181·11	302·9	303·0
5	39·4	4·67	54·17	442·15	496·3	496·0
6	35·3	7·76	30·31	725·37	755·7	757·4
7	21·2	4·67	29·58	442·15	471·7	471·2

Essigsaures Natrium (1) + essigsaures Kalium (2).

Nr.	$\eta_1 \cdot 10^6$	$\eta_2 \cdot 10^6$	$\varkappa_1 \cdot 10^6$	$\varkappa_2 \cdot 10^6$	$(\varkappa_1 + \varkappa_2) \cdot 10^6$	beob.
1	12·26	11·62	851·53	1045·43	1897·0	1903·3
2	8·18	7·76	578·35	709·12	1287·5	1289·0
3	4·92	4·67	354·49	433·90	788·4	790·7
4	8·18	3·124	586·00	288·79	874·8	877·6
5	4·92	1·879	358·38	176·27	534·6	536·3
6	3·266	7·76	234·17	717·93	952·1	953·4
7	1·965	18·42	137·46	1667·81	1805·3	1807·7

Essigsäure + essigsaures Natrium (1) + essigsaures Kalium (2).

Nr.	$\eta \cdot 10^6$	$\eta_1 \cdot 10^6$	$\eta_2 \cdot 10^6$	$\varkappa \cdot 10^6$	$\varkappa_1 \cdot 10^6$	$\varkappa_2 \cdot 10^6$	$(\varkappa + \varkappa_1 + \varkappa_2) 10^6$	beob.
1	104·7	3·266	3·124	105·00	238·33	293·53	636·9	637·1
2	69·91	8·18	7·76	30·33	578·35	709·12	1317·8	1314·5
3	69·91	8·18	3·124	42·08	586·00	288·79	916·9	917·3
4	69·91	3·266	7·76	42·86	234·17	717·93	995·0	994·1
5	42·1	4·92	4·67	29·68	354·49	433·90	818·1	818·0
6	42·1	4·92	1·879	41·12	358·38	176·27	575·8	577·7
7	42·1	1·965	4·67	41·87	143·21	438·37	623·5	621·2

Propionsäure.

Konstantenbestimmungen.

Propionsaures Natrium.

$\Lambda_\infty = 74·29$ $\quad a = 353·53$ $\quad r = 4·7588$

Ergebnisse:

Nr.	$\eta \cdot 10^6$	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ beob.	Λ ber.	Diff.
1	48·1	2957	61·5	61·4	+0·1
2	32·1	2026	63·1	63·1	±

Nr.	$\eta . 10^6$	$\varkappa . 10^6$	Λ beob.	Λ ber.	Diff.
3	24·16	1547	64·0	64·1	— 0·1
4	16·19	1056	65·2	65·4	— 0·2
5	8·03	541	67·4	67·2	+ 0·2
6	3·218	222	69·0	69·1	— 0·1

Propionsaures Kalium.

$\Lambda_\infty = 95·39$ $a = 372·55$ $r = 3·9055$

Nr.	$\eta . 10^6$	$\varkappa . 10^6$	Λ beob.	Λ ber.	Diff.
1	52·8	4301	81·5	81·4	+ 0·1
2	35·4	2943	83·1	83·2	— 0·1
3	26·46	2229	84·2	84·3	— 0·1
4	17·80	1522	85·5	85·7	— 0·2
5	8·96	788	87·9	87·7	+ 0·2
6	3·525	316	89·6	89·7	— 0·1

Propionsaures Natrium $\Lambda_\infty = 74·29$
$l_{\infty Na} = 43·55$
$30·74$
$l_{\infty H} = 312·3$
$\Lambda_\infty = 343·0$

Propionsaures Kalium $\Lambda_\infty = 95·39$
$l_{\infty K} = 64·7$
$30·7$
$l_{\infty H} = 312·3$
$\Lambda_\infty = 343·0$

Mittel $\Lambda_\infty = 343·0$ für die Säure.

Propionsäure.

Nr.	$\eta . 10^6$	$\varkappa . 10^6$	y	$k . 10^{-6}$
1	104·5	406·1	0·01133	73·70
2	78·6	353·3	0·01310	73·11
3	52·7	288·9	0·01598	73·10
4	26·11	201·9	0·02254	73·66
				Mittel: 73·4

Propionsäure + propionsaures Natrium (1).

Nr.	$\eta . 10^6$	$\eta_1 . 10^6$	$\varkappa . 10^6$	$\varkappa_1 . 10^6$	$(\varkappa + \varkappa_1) . 10^6$	beob.
1	104·5	16·19	34·0	1058·0	1092	1076
2	104·5	8·03	65·4	539·7	605	598
3	104·5	3·28	140·6	226·4	367	364
4	52·7	8·03	33·3	539·7	573	569
5	52·7	3·28	75·1	226·4	301·5	300
6	26·11	16·19	8·5	1058·0	1066·5	1060

Propionsäure + propionsaures Kalium (2).

Nr.	$\eta . 10^6$	$\eta_2 . 10^6$	$\varkappa . 10^6$	$\varkappa_2 . 10^6$	$(\varkappa + \varkappa_2) . 10^6$	beob.
1	104·5	17·80	30·4	1524·8	1555	1531
2	104·5	8·96	58·0	785·4	843	832
3	104·5	3·525	131·5	316·3	448	445
4	52·7	8·96	29·5	785·4	815	810
5	52·7	3·525	69·7	316·3	386	385
6	26·11	17·80	7·6	1524·8	1532	1526

Propionsaures Natrium (1) + propionsaures Kalium (2).

Nr.	$\eta_1 . 10^6$	$\eta_2 . 10^6$	$\varkappa_1 . 10^6$	$\varkappa_2 . 10^6$	$(\varkappa_1 + \varkappa_2) . 10^6$	beob.
1	32·1	3·525	2011·4	293·0	2304	2303
2	16·19	35·4	989·6	2885·7	3875	3869
3	16·19	17·80	1017·3	1483·1	2500	2494
4	3·28	17·80	211·6	1514·8	1726	1726
5	8·03	8·96	523·6	768·9	1292·5	1289
6	3·28	8·96	216·9	777·8	995	994

Propionsäure + propionsaures Natrium (1) + propionsaures Kalium (2).

Nr.	$\eta . 10^6$	$\eta_1 . 10^6$	$\eta_2 . 10^6$	$\varkappa . 10^6$	$\varkappa_1 . 10^6$	$\varkappa_2 . 10^6$	$(\varkappa + \varkappa_1 + \varkappa_2) 10^6$	beob.
1	10·45	3·28	17·80	26·0	211·6	1514·8	1752	1725
2	„	8·03	8·96	32·1	523·6	768·9	1325	1307
3	„	3·28	8·96	43·6	216·9	777·8	1038	1026
4	„	1·660	3·525	95·7	113·2	313·5	522	519
5	„	1·660	1·826	133·4	114·4	163·9	412	410
6	52·7	8·03	8·96	16·2	523·6	768·9	1309	1298
7	52·7	1·660	3·525	49·6	113·2	313·5	476	476
8	12·7	1·660	5·826	70·8	114·4	163·9	349	349

Glykolsäure.

Konstantenbestimmungen.

Glykolsaures Natrium.

$\Lambda_\infty = 79·35$ $a = 398·94$ $r = 5·0274.$

Ergebnisse:

Nr.	$\eta . 10^6$	$\varkappa . 10^6$	Λ beob.	Λ ber.	Diff.
1	42·1	2757	65·49	65·47	− 0·02
2	28·1	1889	67·22	67·22	±
3	21·16	1445	68·29	68·32	+ 0·03
4	14·17	987	69·65	69·70	+ 0·05
5	7·03	505	71·83	71·71	− 0·12
6	2·866	211	73·62	73·68	+ 0·06

Glykolsaures Kalium.

$\Lambda_\infty = 100·09$ $a = 401·05$ $r = 4·0068$

Nr.	$\eta . 10^6$	$\varkappa . 10^6$	Λ beob.	Λ ber.	Diff.
1	43·8	3764	85·93	85·95	+ 0·02
2	29·36	2573	87·64	87·72	+ 0·08
3	21·96	1951	88·84	88·86	+ 0·02
4	14·77	1335	90·39	90·25	− 0·14
5	7·438	686	92·23	92·26	+ 0·03
6	2·925	276	94·36	94·35	− 0·01

Glykolsaures Natrium $\Lambda_\infty = 79·35$
$l_{\infty\,Na} = 43·55$
35·80

Glykolsaures Kalium $\Lambda_\infty = 100·09$
$l_{\infty\,K} = 64·7$
35·4

$l_{\infty H} = 312{\cdot}3$ $\qquad$ $l_{\infty H} = 312{\cdot}3$

$\Lambda_\infty = 348{\cdot}1$ $\qquad$ $\Lambda_\infty = 347{\cdot}7$

Mittel $\Lambda_\infty = 347{\cdot}9$ für die Säure.

Glykolsäure.

Nr.	$\eta . 10^6$	$\varkappa . 10^6$	y	$k . 10^{-6}$
1	96·6	1385	0·04121	5·844
2	72·3	1190	0·04731	5·887
3	48·6	969	0·05731	5·906
4	38·75	855	0·06342	6·009
5	24·49	672	0·07887	6·046
6	4·988	276·7	0·15945	6·628

Glykolsäure + glykolsaures Natrium (1).

Nr.	$\eta . 10^6$	$\eta_1 . 10^6$	$k . 10^{-6}$	$\varkappa . 10^6$	$\varkappa_1 . 10^6$	$(\varkappa + \varkappa_1) . 10^6$	beob.
1	96·6	14·17	5·844	416·4	987·6	1404	1380
2	96·6	7·03	5·844	678·6	504·1	1183	1159
3	96·6	2·866	5·844	1005·1	211·2	1216	1200
4	96·6	1·453	5·844	1171·6	108·7	1280	1273
5	96·6	0·7046	5·844	1275·3	53·4	1329	1325
6	96·6	0·2873	5·844	1338·5	22·0	1360	1359
7	96·6	0·1457	5·844	1361·1	11·3	1372	1371
8	48·6	1·421	5·906	769·3	106·4	876	863
9	48·6	0·7046	5·906	862·2	53·4	916	908
10	48·6	0·2873	5·906	923·2	22·0	945	941
11	48·6	0·1457	5·906	945·3	11·3	957	953
12	24·49	42·1	6·046	40·3	2756·4	2797	2794
13	24·49	28·1	6·046	58·0	1889	1947	1944
14	24·49	21·16	6·046	83·3	1445·6	1529	1516
15	24·49	14·17	6·046	109·0	987·6	1097	1091

Glykolsäure + glykolsaures Kalium (2).

Nr.	$\eta . 10^6$	$\eta_2 . 10^6$	$k . 10^{-6}$	$\varkappa . 10^6$	$\varkappa_2 . 10^6$	$(\varkappa + \varkappa_2) . 10^6$	beob.
1	96·6	0·746	5·844	1268	71·9	1340	1334
2	96·6	0·2933	5·844	1337·2	28·6	1366	1365
3	96·6	0·1519	5·844	1360	14·8	1375	1373
4	24·49	43·8	6·046	37·3	3764·7	3802	3797
5	24·49	29·36	6·046	54·1	2575·4	2630	2621
6	24·49	21·96	6·046	70·9	1951·4	2032	2013
7	24·49	14·77	6·046	102·3	1333·0	1435	1432

Glykolsaures Natrium (1) + Glykolsaures Kalium (2).

Nr.	$\eta_1 . 10^6$	$\eta_2 . 10^6$	$\varkappa_1 . 10^6$	$\varkappa_2 . 10^6$	$(\varkappa_1 + \varkappa_2) . 10^6$	beob.
1	28·1	21·96	1816·6	1873·4	3690	3691
2	28·1	14·77	1837·5	1271·0	3109	3107
3	28·1	2·925	1877·5	255·9	2133	2134
4	21·16	29·36	1367·0	2503·4	3870	3867
5	14·17	29·36	925·5	2524·4	3450	3450
6	2·866	29·36	191·0	2564·0	2755	2754

Glykolsäure + glykolsaures Natrium (1) + glykolsaures Kalium (2).

Nr.	$\eta \cdot 10^6$	$\eta_1 \cdot 10^6$	$\eta_2 \cdot 10^6$	$k \cdot 10^{-6}$	$\varkappa \cdot 10^6$	$\varkappa_1 \cdot 10^6$	$\varkappa_2 \cdot 10^6$	$(\varkappa + \varkappa_1 + \varkappa_2) \cdot 10^6$	beob.
1	24·49	28·1	21·96	6·046	33·6	1816·6	1873·4	3724	3710
2	24·49	28·1	14·77	6·046	38·9	1837·5	1271·0	3147	3140
3	24·49	28·1	2·925	6·046	53·0	1877·5	255·9	2186	2185
4	24·49	28·1	0·2933	6·046	58·3	1887·8	25·8	1972	1970
5	24·49	28·1	0·1519	6·046	58·0	1888·4	13·4	1960	1954
6	24·49	21·16	29·36	6·046	33·2	1367·0	2503·4	3904	3893
7	24·49	14·17	29·36	6·046	37·8	925·5	2524·4	3488	3478
8	24·49	2·866	29·36	6·046	49·8	191·0	2564·0	2805	2796
9	24·29	0·2873	29·36	6·046	53·7	19·3	2574·2	2647	2643
10	24·49	0·1457	29·36	6·046	53·8	9·8	2574·8	2638	2635
11	96·6	1·421	1·481	5·844	998·8	104·7	139·8	1243	1227
12	96·6	0·7046	0·7460	5·844	1170·6	52·7	71·3	1295	1285
13	96·6	0·2873	0·2933	5·844	1293·2	21·8	28·4	1343	1339
14	96·6	0·1457	0·1519	5·844	1337·8	11·2	14·8	1364	1361
15	96·6	0·07165	0·07473	5·844	1360·9	5·5	7·3	1374	1372
16	96·6	0·02922	0·02939	5·844	1375·5	2·27	2·90	1381	1380

Buttersäure.

Konstantenbestimmungen.

Buttersaures Natrium.

$\Lambda_\infty = 71{\cdot}39 \qquad a = 350{\cdot}53 \qquad r = 4{\cdot}910.$

Nr.	$\eta \cdot 10^6$	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ beob.	Λ ber.	Diff.
1	44·6	2632	59·01	58·96	— 0·05
2	29·83	1804	60·48	60·52	+ 0·04
3	22·41	1381	61·62	61·51	— 0·11
4	15·03	940·4	62·57	62·74	+ 0·17
5	7·452	481·4	64·60	64·54	— 0·06
6	3·039	201·5	66·31	66·31	±

Buttersaures Kalium.

$\Lambda_\infty = 91{\cdot}46 \qquad a = 330{\cdot}69 \qquad r = 3{\cdot}6157$

Nr.	$\eta \cdot 10^6$	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ beob.	Λ ber.	Diff.
1	42·0	3357	79·93	79·97	+ 0·04
2	28·17	2291	81·33	81·40	+ 0·07
3	21·07	1733	82·25	82·33	+ 0·08
4	14·18	1185	83·57	83·46	— 0·11
5	7·138	608·2	85·21	85·09	— 0·12
6	2·808	243·6	86·75	86·79	+ 0·04

Buttersaures Baryum.

$\Lambda_\infty = 83{\cdot}28 \qquad a = 648{\cdot}44 \qquad r = 7{\cdot}7863.$

Nr.	$\eta \cdot 10^6$	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ beob.	Λ ber.	Diff.
1	12·97	880·5	67·89	68·05	— 0·16
2	8·68	608·1	70·06	69·95	+ 0·11
3	6·49	462·1	71·20	71·18	+ 0·02
4	4·37	317·9	72·75	72·68	+ 0·07
5	2·198	164·8	74·98	74·85	+ 0·13
6	0·8645	66·5	76·92	77·10	— 0·18

Für Λ_∞ für die Säure erhält man aus:
buttersaurem Natrium 340·1, buttersaurem Kalium 339·1, buttersaurem Baryum[1]) 339·6.
Mittel $\Lambda_\infty = 340$.

Buttersäure.

Nr.	$\eta . 10^6$	$\varkappa . 10^6$	y	$k . 10^{-6}$
1	103·1	431·6	0·012312	63·2
2	77·1	375·5	0·014325	62·3
3	51·9	308·6	0·017488	61·9
4	26·13	217·8	0·024516	62·1
5	10·28	133·6	0·038225	64·0
				Mittel: 62·7

Buttersaures Natrium (1) + buttersaures Kalium (2).

Nr.	$\eta_1 . 10^6$	$\eta_2 . 10^6$	$\varkappa_1 . 10^6$	$\varkappa_2 . 10^6$	$(\varkappa_1+\varkappa_2) . 10^6$	beob.
1	29·83	21·07	1742·0	1668·8	3411	3404
2	29·83	14·18	1760·4	1131·4	2892	2887
3	29·83	2·808	1795·4	227·1	2022·5	2022
4	22·41	28·17	1309·4	2231·9	3541	3537
5	15·03	28·17	888·1	2249·6	3138	3131
6	3·039	28·17	183·4	2283·1	2466·5	2466

Buttersaures Natrium (1) + buttersaures Kalium (2) + buttersaures Baryum (3).

Nr.	$\eta_1 . 10^6$	$\eta_2 . 10^6$	$\eta_3 . 10^6$	$\varkappa_1 . 10^6$	$\varkappa_2 . 10^6$	$\varkappa_3 . 10^6$	$(\varkappa_1+\varkappa_2+\varkappa_3) . 10^6$	beob.
1	1·509	2·823	2·886	97·51	240·15	204·18	541·8	541·9
2	1·509	1·421	2·886	98·21	121·51	206·69	426·4	426·5
3	1·509	0·7153	2·886	98·62	61·35	208·11	368·1	368·3
4	2·994	2·823	1·454	193·41	240·11	102·82	536·3	537·0
5	2·994	1·421	1·454	194·81	121·49	104·08	420·4	420·8
6	2·994	0·7153	1·454	195·60	61·33	104·79	361·7	361·7

Buttersäure + buttersaures Natrium (1).

Nr.	$\eta . 10^6$	$\eta_1 . 10^6$	$\varkappa . 10^6$	$\varkappa_1 . 10^6$	$(\varkappa+\varkappa_1) . 10^6$	beob.
1	103·1	15·03	41·9	943·0	985	966
2	103·1	7·452	80·0	481·0	561	553
3	103·1	3·039	167·8	201·5	369	364
4	103·1	1·509	255·2	101·7	357	352
5	103·1	0·7480	329·2	51·02	380	377
6	103·1	0·3050	386·37	21·05	407	405
7	26·13	15·03	10·7	943·0	954	948
8	26·13	7·452	20·7	481·0	502	501
9	26·13	3·039	47·6	201·5	249	248
10	26·13	1·509	84·7	101·7	186	185
11	26·13	0·7480	128·0	51·0	179	178·6
12	26·13	0·3050	172·9	21·05	194·0	194·2

[1]) $l_{\infty\, {}^1/_2 Ba} = 55·94$: Kohlrausch und Grüneisen, Sitzungsber. der königl. preuss. Akad. der Wissensch. **40** (1904).

Buttersäure + buttersaures Kalium (2).

Nr.	$\eta \cdot 10^6$	$\eta_2 \cdot 10^6$	$\varkappa \cdot 10^6$	$\varkappa_2 \cdot 10^6$	$(\varkappa + \varkappa_2) \cdot 10^6$	beob.
1	103·1	2·823	174·3	245·0	419	416
2	103·1	2·112	210·9	184·2	395	392
3	103·1	1·421	260·5	124·7	385	382
4	103·1	0·7153	334·0	63·3	397	396
5	103·1	0·2813	389·4	25·1	414·5	414
6	26·13	2·823	49·9	245·0	295	296
7	26·13	2·112	63·9	184·2	248	249
8	26·13	1·421	86·7	124·7	211·4	211·8
9	26·13	0·7153	130·0	63·3	193·3	193·5
10	26·13	0·2813	175·6	25·1	200·7	200·66

Buttersäure + buttersaures Baryum (3).

Nr.	$\eta \cdot 10^6$	$\eta_3 \cdot 10^6$	$\varkappa \cdot 10^6$	$\varkappa_3 \cdot 10^6$	$(\varkappa + \varkappa_3) \cdot 10^6$	beob.
1	103·1	2·886	179·72	213·70	393·4	385·6
2	103·1	1·454	263·93	110·41	374·3	367·8
3	103·1	0·7211	334·62	55·86	390·5	385·6
4	51·89	2·886	98·02	213·70	311·7	309·0
5	51·89	1·454	156·23	110·41	266·6	264·3
6	51·89	0·7211	213·86	55·86	269·7	268·2
7	26·13	2·886	51·83	213·70	265·5	264·4
8	26·13	1·454	88·45	110·41	198·9	198·5
9	26·13	0·7211	131·87	55·86	187·7	186·3

Buttersäure + buttersaures Natrium (1) + buttersaures Kalium (2).

Nr.	$\eta \cdot 10^6$	$\eta_1 \cdot 10^6$	$\eta_2 \cdot 10^6$	$\varkappa \cdot 10^6$	$\varkappa_1 \cdot 10^6$	$\varkappa_2 \cdot 10^6$	$(\varkappa + \varkappa_1 + \varkappa_2) \cdot 10^6$	beob.
1	103·1	1·509	2·823	126·1	99·11	243·0	468·2	463
2	103·1	1·509	2·112	146·25	99·61	182·4	428·3	422·4
3	103·1	1·509	1·421	171·03	100·16	123·24	394·4	389·2
4	103·1	1·509	0·7153	206·15	100·82	62·33	369·3	364
5	103·1	1·509	0·2813	233·8	101·30	24·60	359·7	354·5
6	103·1	0·3050	2·823	161·9	20·21	244·5	426·6	422·8
7	103·1	0·3050	2·112	194·0	20·34	183·8	398·1	394·4
8	103·1	0·3050	1·421	237·0	20·49	124·3	381·8	377·7
9	103·1	0·3050	0·7153	298·5	20·70	63·04	382·2	378·3
10	103·1	0·3050	0·2813	348·2	20·88	24·95	394·0	390·4
11	26·13	1·509	2·823	34·06	99·11	243·0	376·2	376·6
12	26·13	1·509	2·112	40·21	99·61	182·4	322·2	322·6
13	26·13	1·509	1·421	48·67	100·16	123·24	272·1	271·8
14	26·13	1·509	0·7153	61·83	100·82	62·33	225·0	224·3
15	26·13	1·509	0·2813	73·78	101·30	24·60	199·7	199·0
16	26·13	0·3050	2·823	45·63	20·21	244·5	310·3	311·3
17	26·13	0·3050	2·112	57·17	20·34	183·8	261·3	261·9
18	26·13	0·3050	1·421	75·22	20·49	124·3	220·0	220·7
19	26·13	0·3050	0·7153	107·94	20·70	63·04	191·7	191·6
20	26·13	0·3050	0·2813	141·90	20·88	24·95	187·7	187·2

Buttersäure + buttersaures Natrium (1) + buttersaures Kalium (2) + buttersaures Baryum (3).

Nr.	$\eta.10^6$	$\eta_1.10^6$	$\eta_2.10^6$	$\eta_3.10^6$	$\varkappa.10^6$	$\varkappa_1.10^6$	$\varkappa_2.10^6$	$\varkappa_3.10^6$	$(\varkappa+\varkappa_1+\varkappa_2+\varkappa_3).10^6$	beob.
1	103·1	1·509	2·823	2·886	83·39	97·51	240·15	204·18	625·2	617·0
2	103·1	1·509	1·421	2·886	101·66	98·21	121·51	206·69	528·1	520·3
3	103·1	1·509	0·7153	2·886	114·07	98·62	61·35	208·11	482·2	474·6
4	103·1	2·994	2·823	1·454	81·92	193·41	240·11	102·82	618·3	609·8
5	103·1	2·994	1·421	1·454	99·56	194·81	121·49	104·08	519·9	512·9
6	103·1	2·994	0·7153	1·454	111·54	195·60	61·33	104·79	473·3	466·3
7	51·89	1·509	2·823	2·886	42·73	97·51	240·15	204·18	584·6	581·3
8	51·89	1·509	1·421	2·886	52·54	98·21	121·51	206·69	479·0	475·9
9	51·89	1·509	0·7153	2·886	59·35	98·62	61·35	208·11	427·4	424·8
10	51·89	2·994	2·823	1·454	41·95	193·41	240·11	102·82	578·3	575·4
11	51·89	2·994	1·421	1·454	51·41	194·81	121·49	104·08	471·8	469·0
12	51·89	2·994	0·7153	1·454	57·97	195·60	61·33	104·79	419·7	417·6
13	26·13	1·509	2·823	2·886	21·68	97·51	240·15	204·18	563·5	562·2
14	26·13	1·509	1·421	2·886	26·86	98·21	121·51	206·69	453·3	451·7
15	26·13	1·509	0·7153	2·886	30·44	98·62	61·35	208·11	398·5	398·2
16	26·13	2·994	2·823	1·454	21·23	193·41	240·11	102·82	557·6	556·7
17	26·13	2·994	1·421	1·454	26·26	194·81	121·49	104·08	446·6	445·4
18	26·13	2·994	0·7153	1·454	29·69	195·60	61·33	104·79	391·4	390·9

Schlussbemerkung.

Aus den Messungen geht hervor, dass der Einfluss der Salze auf den Dissociationsgrad der Säuren ein ganz enormer ist, und zwar genau so, wie die Theorie es verlangt. Ebenso sieht man, dass die Einwirkung der Säure auf den Dissociationsgrad der Salze sehr gering und umso mehr zu vernachlässigen ist, je verdünnter die Lösungen sind, und dies insbesondere — wie es zu erwarten war —, wenn die Salzkonzentrationen im Vergleich mit derjenigen der Säure klein sind, weil dann der Fehler nur winzige Bedeutung für das gesamte Leitvermögen haben kann, sowie auch wenn die Säurekonzentration eine verhältnismässig kleine ist, weil dann der Dissociationsgrad derselben so stark zurückgegangen ist, dass die Einwirkung auf die Salze aus dem Grunde eine nur geringfügige sein kann.

Kopenhagen, Polytechnikum, April 1906.

Löslichkeitsbestimmungen an Erdalkalihalogenaten.

I. Baryumhalogenate.

Von

Max Trautz und **Arnold Anschütz**.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die Erdalkalihalogenate zeigen grossenteils beim Auskristallisieren aus ihren wässerigen Lösungen Kristallolumineszenz[1], ferner zum Teil temporäre, zum Teil daneben auch permanente Tribolumineszenz. Anderseits hängt die Intensität der Kristallo-, wie der temporären Tribolumineszenz weitgehend davon ab, wie gross die Übersättigung in den betreffenden Lösungen ist[2]. Um den letztern Einfluss beurteilen zu können, war eine Kenntnis der Löslichkeiten der Halogenate erforderlich. Hierzu wurde die nachfolgende Arbeit unternommen. Endlich können vielleicht bei der Kristallolumineszenz auch Umwandlungen der festen Phasen — in andere Modifikationen oder Hydratisierungsstufen — eine Rolle spielen.

Löslichkeitsbestimmungen in der Gruppe der Erdalkalihalogenate sind bisher von Kremers[3] am Baryumchlorat von 20 zu 20° zwischen 0 und 100° ausgeführt worden. Dieser Forscher, sowie auch Gay-Lussac und Rammelsberg[4] machten einige Angaben über die Löslichkeit von andern Erdalkalihalogenaten, worüber am geeigneten Ort kurz berichtet werden wird.

Wir haben die Bestimmungen in der Weise ausgeführt, dass wir von unter- oder übersättigter Lösung der Salze ausgehend durch Rühren der Lösung mit festem Salz im Thermostaten eine gesättigte Lösung darstellten, davon eine Probe abwogen und ihren Prozentgehalt an Salz analytisch bestimmten.

Bei den gewöhnlichen Bestimmungen dienten zur Aufnahme der

---

[1] Trautz, Z. f. Elektroch. 1904, 594. — Trautz und Schorigin, Zeitschr. f. wissensch. Photogr. 1905, III, 80—90.

[2] Trautz, Diese Zeitschr. **53**, 9—63 (1905).

[3] Pogg. Ann. **99**, 53—54.

[4] Chem. Abhandl. **36**. — Pogg. Ann. **44**, 575 (1838).

Lösung ca. 100 ccm fassende zylindrische Flaschen, die bis an den Hals ins Bad tauchten. Die Probenahme geschah nach vollständigem Absitzen der gesättigten Lösung durch kurze Pipetten mit Wattepfropf, die vorher unter Erwärmen und Luftdurchsaugen getrocknet wurden. Wie einige Vergleichsanalysen ergaben, fiel der durch Adsorption entstandene Fehler bei Anwendung von nur wenig Filtrierwatte in die Fehlergrenzen. Die so erhaltene klare Lösung wurde in ein verschliessbares Wägegläschen entleert und in diesem gewogen. Dieses Verfahren hat sich durchweg bewährt; selbst bei siedenden Lösungen von fast 120° trat äusserst selten vorzeitige Abscheidung von Kristallen in der Pipette ein, vorausgesetzt, dass man diese und die Filtriervorrichtung genügend vorgewärmt und die ganze Manipulation rasch genug ausgeführt hatte.

Die Temperatur im Thermostaten zeigte höchstens $\pm 0{\cdot}04^{0}$ Schwankung, lokal aber keinerlei Verschiedenheiten.

Die Bestimmungen bei 100° wurden im Dampf siedenden Wassers vorgenommen. Dabei wurde die am Thermometer abgelesene Temperatur zur Kontrolle mit der aus einer Tabelle entnommenen Siedetemperatur des Wassers für den gerade herrschenden Luftdruck verglichen.

Ausser den Löslichkeiten zwischen 0 und 100° wurden auch die Siedepunkte und Löslichkeiten für gesättigte Lösungen, sowie die eutektischen Punkte und Gemische bestimmt.

Für die Ermittlung des Siedepunktes der gesättigten Lösungen wurde der Beckmannsche Apparat benutzt mit Toluol als Heizflüssigkeit.

Die eutektischen Punkte erhielten wir durch langsames Ausfrierenlassen der bei 0° gesättigten Lösung. Der letzte flüssige Anteil wurde analysiert, erstarren gelassen und der Schmelzpunkt des erstarrten bestimmt. Nachdem es zum Teil aufgetaut war, wurde der geschmolzene Anteil analysiert; das Resultat musste mit dem ersterhaltenen übereinstimmen. Ein Teil des geschmolzenen Anteils wurde zum Erstarren gebracht und sein Schmelzpunkt bestimmt. Die eutektischen Temperaturen in der Nähe von 0° wurden mit dem Beckmannschen Apparat und Beckmannschen Thermometer unter Berücksichtigung der Konvergenztemperatur bestimmt in einem Kältemantel, dessen Temperatur ca. 0·3° unter der eutektischen lag. Da sämtliche Salze sehr zu metastabilen Zuständen neigen und im allgemeinen äusserst langsam kristallisieren, so bot die Bestimmung der eutektischen Punkte bei Temperaturen unter —10°, sowie die der Umwandlungspunkte verschiedener Hydratisierungsstufen (wie sie bei Calcium- und Strontiumjodat auftreten) sehr grosse Schwierigkeiten. Es sind dies die einzigen Bestimmungen auf diesem

Gebiete, die wir noch nicht zum Abschluss geführt haben, indem viele Versuche tagelange Unterkühlungen ergeben haben (trotz Impfung!).

Da die untersuchten Salze sämtlich Hydrate bilden, die an der Luft und bei höherer Temperatur zum Teil Wasser verlieren, so war es nicht möglich, durch Eindampfen der Lösungen zur Trockne Konstanz des Rückstandes zu erzielen. Es waren daher chemische Methoden anzuwenden.

Die Löslichkeitsbestimmungen bei den Baryumhalogenaten wurden einfach durch Fällung und Wägung von Baryumsulfat vorgenommen.

Aus dem käuflichen, Chlorid enthaltenden Baryumchlorat wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren ein analytisch reines Präparat dargestellt. Auch Baryumbromat wurde mehrfach umkristallisiert. Baryumjodat wurde mit Wasser extrahiert und dann umkristallisiert.

Bei Temperaturen von 10—90° betrug die Zeit (*h* in Stunden) der Lösungsdauer bis zur Probenahme ca. 14 Stunden, bei 0, 90 und 100° im allgemeinen nur 6—7 Stunden. Ein Einfluss der Korngrösse wurde so nicht beobachtet.

Nach dem Vorgehen von M. Étard[1]) beziehen sich die nachstehenden Angaben der Löslichkeit auf Gewichtsteile wasserfreien Salzes in 100 Gewichtsteilen gesättigter Lösung.

Es bedeuten in den Tabellen *t* die Temperatur, *h* die Lösungsdauer bis zur Probenahme in Stunden. Von den Analysenresultaten werden je zwei angeführt, um einen Anhalt für die Beurteilung der Fehlergrenzen zu geben.

I. Baryumchlorat [berechnet auf $Ba(ClO_3)_2$].

t	*h*	%	
Eutektischer Punkt:	4	15·32	15·28
— 2·749 ± 0·004°	4	15·24	
0°	7	16·88	16·90
	7	16·91	
+ 10°	14	21·24	21·23
	14	21·22	
20°	40	25·54	25·26
	14	25·57	
25°	22	27·53	27·53
	12	27·52	
30°	24	29·45	29·43
	24	29·40	
40°	36	33·16	33·16
	36	33·15	

[1]) Compt. rend. **98**, 993. 1884.

t	h	%	
50°	14 14	36·68 36·70	36·69
60°	14 14	40·07 40·02	40·05
70°	14 14	43·04 43·05	43·04
80°	7 7	45·93 45·88	45·90
90°	8 8	48·67 48·73	48·70
99·1°	6 6	51·15 51·18	51·17
Siedepunkt 104·6° bei 740 mm reduziertem Barometerstand = ca. 105·0° bei 760 mm	4 4	52·63 52·70	52·67

Im Baryumchlorat lag stets das Monohydrat vor, wie die Kurve erkennen lässt, und wie das auch die folgenden Bodenkörperanalysen ergaben.

25°	42·0 *42·6	42·3% Ba
60°	42·3 *42·6	42·4% Ba
	Mittel:	42·4 % Ba
	Berechnet für $Ba(ClO_3)_2.H_2O$	42·63% Ba
	„ „ $Ba(ClO_3)_2$	45·15 Ba

Da beim Bodenkörper stets mit der Möglichkeit gerechnet werden musste, dass ein höheres, event. unbeständiges Hydrat vorliege, so wurde alles vermieden, was dessen Erhaltung in Frage stellen konnte. Die zur Analyse verwendete Substanz wurde mehrfach zwischen Filtrierpapier abgepresst oder bei allzu grossen Abweichungen von den benachbarten Werten rasch mit Alkohol und Äther auf der Nutsche abgesaugt. Diese letztern Fälle sind in der Tabelle mit einem Stern bezeichnet.

Für Baryumchlorat existieren einige Löslichkeitsangaben von Kremers[1]). Danach sollen sich in 100 Teilen Wasser lösen bei:

t	Baryumchlorat — $Ba(ClO_3)_2$.			$Ba(ClO_3)_2$
0°	22·8 Teile	= 17·7%	anstatt	16·9%
20°	37·0	25·9		25·5
40°	52·1	33·0		33·1
60°	77·5	42·2		40·0
80°	98	48·1		45·9
100°	126·4	54·4		51·2

[1]) Loc. cit.

Diese Resultate sind meist 1—3 % zu hoch, was vielleicht einer Verunreinigung des von Kremers benutzten Salzes mit Chlorid entspricht. Auch gibt Kremers Temperaturabweichungen bis zu 1° zu; er goss ausserdem zur Analyse die Lösung einfach vom ungelösten Anteil ab.

II. Baryumbromat [berechnet auf $Ba(BrO_3)_2$].

t	*h*	%	
Eutektischer Punkt: — 0·034° ± 0·002°	4		0·280
0°	7 7	0·283 0·288	0·286
+ 10°	14 14	0·436 0·442	0·439
20°	40 40	0·652 0·653	0·652
25°	14		0·788
30°	14 14	0·937 0·954	0·95
40°	36 14	1·298 1·318	1·31
50°	14 14	1·727 1·718	1·72
60°	14 14	2·273 2·270	2·271
70°	14 14	2·918 2·926	2·922
80°	6 14	3·523 3·519	3·521
90°	7 7	4·257 4·268	4·26
98·7°	6 6	5·260 5·253	5·256
99·65°	6 6	5·36 5·43	5·39

99·65° ist der Siedepunkt, der bei 740 mm reduziert erhalten wird, er entspricht etwa 100·39° bei 760 mm.

Baryumbromat: Bodenkörperanalysen.

30°	32·85 *33·37	33·1% *Ba*
60°	32·34 *33·41	32·9% *Ba*

Mittel 33·0% *Ba*, ber. für $Ba(BrO_3)_2.H_2O$ 33·40%, für $Ba(BrO_3)_2$ 34·93% *Ba*.

Also liegt Monohydrat vor und überall, wie die Kurve zeigt. Rammelsberg[1]) gibt an, ein Teil Baryumbromat löse sich in 130 Teilen

---

[1]) Loc. cit.

kalten oder 24 Teilen kochenden Wassers. Das entspräche 0·7 statt 0·6 % und 3·8 statt 5·3 %.

III. Baryumjodat [berechnet auf $Ba(JO_3)_2$].

t	h	%	
Eutektischer Punkt:	7	0·009	0·008
$-0·046° \pm 0·002°$	7	0·007	
$+10°$	14	0·014	0·014
	14	0·014	
20°	15	0·023	0·022
	15	0·022	
25°	14	0·026	0·028
	14	0·029	
30°	14	0·030	0·031
	14	0·031	
40°	14	0·041	0·041
	14	0·040	
50°	14	0·058	0·056
	14	0·055	

Fig. 1.

Fig. 2.

t	h	%	
60°	14 14	0·075 0·073	0·074
70°	14 16	0·094 0·091	0·093
80°	7 7	0·116 0·114	0·115
90°	14 6	0·139 0·143	0·141
99·2° bei 735 mm red. Barometerstand = ca. 100° bei 760 mm.	7 7	0·197 0·196	0·197

Die Unterschiede in der Löslichkeit des Baryumjodats bei 0° und beim eutektischen Punkt fallen in die Fehlergrenzen.

Die Bodenkörperanalysen bereiteten Schwierigkeit, da das Jodat unter seiner Lösung fast schleimige Konsistenz hat. Erst die Anwendung von Alkohol und Äther ergab einigermassen brauchbare Resultate.

25° *26·32% *Ba* 60° *26·87% *Ba* 99° *27·06% *Ba*
Mittel 27·0% *Ba*, ber. für $Ba(JO_3)_2 . H_2O$ 27·20%, für $Ba(JO_3)_2$ 28·21% *Ba*.

Also liegt überall Monohydrat vor, wie auch die Kurve zeigt.

Die Löslichkeitskurven der Baryumhalogenate zeigen keine besondern Abnormitäten, die man zur Erklärung der Kristallolumineszenz beiziehen könnte. Einzig die beträchtliche Haltbarkeit der übersättigten Lösungen ist auffallend und schliesst sich bisherigen Beobachtungen bei Kristallolumineszenz an.

Freiburg i. Br.,
Philosoph. Abtlg. des chemischen Laboratoriums,
7. April 1906.

Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeitsbeeinflussungen[1].

Von

Robert Riedel.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Trotz der weitgehenden Analogie, welche die kinetische Theorie der Gase und die osmotische Theorie der verdünnten Lösungen aufweist, ist man bei letzterer sehr bald auf Abweichungen von den einfachen Gesetzen gestossen. Auch bei der Übertragung des Daltonschen Gesetzes auf die verdünnten Lösungen, wonach die Löslichkeit eines festen Stoffes durch die Anwesenheit eines zweiten ohne Einfluss bleibt, stellte sich in vielen Fällen heraus, dass der experimentelle Befund mit jenem einfachen Gesetze nicht in Einklang steht. Namentlich das Studium der Löslichkeitsbeeinflussungen führte zu dem Ergebnis, dass besonders dann die Abweichungen vom Daltonschen Gesetze erheblich sind, wenn es sich um starke Elektrolyte handelt. Bei dem Umfange der über diesen Gegenstand erschienenen Arbeiten beschränke ich mich darauf, auf die Literaturangaben am Schlusse hinzuweisen (1—20).

Bei der ausserordentlich starken Löslichkeitsverminderung, die, wie allgemein bekannt (22), Basen durch Basen erleiden, sollte der Einfluss anorganischer Basen auf organische durch Löslichkeits-, resp. Verteilungsversuche näher untersucht werden.

Von organischen Basen erwies sich Anilin als besonders geeignet. Von Kahlbaum bezogenes Anilin wurde stets einer 1—2maligen Destillation unterworfen und der bei 183° übergehende Anteil aufgefangen. Eine vorzüglich arbeitende Methode zur quantitativen Bestimmung des Anilins wurde in der von Vaubel[2]) angegebenen Bromierung (21) des Anilins in saurer Lösung gefunden. Folgende Arbeitsweise stellte sich als die beste heraus. Als Titrierflüssigkeit bereitete man sich eine Lö-

[1]) Auszug aus der gleichnamigen Dissertation.

[2]) Genauere Angaben darüber fehlen bei Vaubel.

sung von $KBr + KBrO_3$, indem man in eine gesättigte kalt gehaltene Lösung von KOH Brom eintrug. Erfolgte keine Aufnahme von Brom mehr, so verdünnte man den erhaltenen Brei, erwärmte auf dem Wasserbade und tropfte vorsichtig (!) Brom zu, bis die Lösung nur noch schwach alkalisch reagierte. Zum Einstellen dieser Titrierflüssigkeit diente eine Lösung von etwa 1 g Anilin (genau abgewogen) in 100 ccm verdünnter Salzsäure. Es wurde bestimmt, wieviel Gramm Anilin von 10 ccm der Titrierlösung in Tribromanilin umgesetzt wurden. Folgende Reaktionen spielten sich in saurer Lösung hintereinander ab:

$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl = HBrO_3 + 5HBr + 6KCl$$
$$HBrO_3 + 5HBr = 3Br_2 + 3H_2O$$
$$C_6H_5NH_2 + 3Br_2 = C_6H_2Br_3NH_2 + 3HBr.$$

Bei kräftigem Umschütteln schied sich das Tribromanilin in Form schneeweisser Flocken aus, während die Lösung farblos blieb. Als Indikator diente das Brom selbst. Denn der erste Tropfen überschüssiges Brom verriet sich durch Gelbwerden der vorher farblosen Lösung.

Zunächst wurde die Löslichkeit des Anilins in reinem Wasser bei 25° bestimmt. Die Trennung des Anilins von der wässerigen Lösung gelang durch Filtration. Eine Saugflasche wurde bis zum Rande des aufgesetzten Trichters in den Thermostaten versenkt. Von dem seitlichen Ansatzstücke der Saugflasche führte ein Glasrohr nach ausserhalb des Wassers. Die Filtration erfolgte durch ein zehnfaches Filter. Doch musste man trotz dieser Massnahmen in einem warmen Zimmer arbeiten, weil sonst das Anilin bereits auf dem Filter aus der gesättigten Lösung ausfiel.

100 ccm der wässerigen Lösung enthielten bei 25°:
im Mittel 3·607 g Anilin.

Euler fand 3·61 g für dieselbe Temperatur. Aus experimentellen Gründen erschien es zweckmässig, an Stelle der Löslichkeitsbeeinflussung die mit ihr eng verknüpfte Änderung des Verteilungskoeffizienten zu ermitteln. Als zweites Lösungsmittel diente Toluol. Als nächste Schwierigkeit ergab sich die quantitative Bestimmung des Anilins im Toluol. Die Titration versagte hier. Die Bestimmung der Brechungsquotienten von Toluol und Anilintoluolgemischen ergab zu kleine Unterschiede der Quotienten, um die Variationen des Gehalts genau genug zu bestimmen. Mehr Erfolg versprach die Bestimmung der spezifischen Gewichte. Vorversuche ergaben folgende Werte für verschiedene Anilin-Toluolgemische, die bei 25° mit Wasser gesättigt waren, gemessen bei 25°.

Gehalt des Gemisches in Volum.-% an Anilin	Toluol	Spezifisches Gewicht
0	100	0·860
20	80	0·891
25	75	0·900
33·3	66·6	0·913
50	50	0·941
75	25	0·981
80	20	0·988
100	0	1·018

Die graphische Darstellung ergibt eine gerade Linie bis zu 75 Vol.-% von wo an die Kurve ganz schwach von den Geraden nach unten abweicht. Da nur Gemische bis zu 50 Vol.-% untersucht wurden, konnte man infolge des geradlinigen Anstiegs der Kurve den Gehalt des Gemisches an Anilin berechnen. Da ein Unterschied von einer Einheit in der dritten Dezimale der spez. Gewichte bereits einen Betrag von 0·6 Vol.-% bedeutet, war besondere Sorgfalt in der Bestimmung der spez. Gewichte geboten. Für die leicht beweglichen Gemische war die gewöhnliche Form des Ostwaldschen Pyknometers unbrauchbar, da beim Herausheben desselben aus dem Wasser die Flüssigkeit stets auf der einen oder andern Seite ausfloss.

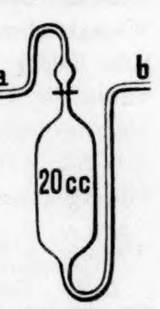


Fig. 1.

Aus diesen Gründen musste nebenstehende Form konstruiert werden. Hier wurde beim Herausheben aus dem Wasser das Ende *a* heruntergedrückt, resp. *b* gehoben; dann floss das Gemisch sofort von *b* zurück und stieg in die Kugel. Nach dem Abtrocknen von *b* wurde das Ende *b* sofort durch einen aufgeschliffenen Stöpsel verschlossen, ebenso *a*. Die kleine Aufblasung der Kapillare über der Marke erwies sich, abgesehen für Bestimmungen bei niedriger Temperatur, wo sich die Flüssigkeit im warmen Zimmer wieder ausdehnt, auch insofern als praktisch, weil kleine, beim Aufsaugen mitgerissene Bläschen dort zum Platzen gebracht wurden. Die Wägung des 20 ccm fassenden Pyknometers geschah mittels Substitutionsmethode.

Genauere Messungen ergaben bei genau 25° im Mittel für:

Toluol (mit H_2O gesättigt)	0·8605 = s_0
Toluol (rein)	0·8607
Anilin (mit H_2O)	1·0188
„ (ohne H_2O)	1·0180
Anilin-Toluol (50%) (mit H_2O gesättigt)	0·9410

Aus dem gefundenen spez. Gewicht s lassen sich die Volumenprozente Anilin berechnen nach der Formel:

$$\frac{100\,(s - s_0)}{0{\cdot}1610}\ \text{Vol.-\%}.$$

Dann enthalten 100 ccm der Mischung:

$$\frac{100\,(s - s_0)\,1{\cdot}018}{0{\cdot}1610}\ \text{g Anilin},$$

da 1·018 das spez. Gewicht des Anilins ist.

Für jeden Versuch wurden zwei Flaschen vorbereitet. Es wurden stets 25 ccm des betreffenden Gemisches so hergestellt, dass die Volumenprozente in die entsprechenden Gewichtsmengen Anilin, resp. Toluol umgerechnet und genau in die Flaschen eingewogen wurden. Dann setzte man 100 ccm der Salzlösung (in vereinzelten Fällen auch andere Mengen) zu den 25 ccm Gemisch. Die Flaschen wurden innerhalb zwei Stunden wiederholt mit der Hand kräftig durchgeschüttelt. Stimmten sie nicht überein, so wurde der Versuch mit zwei neuen Flaschen angesetzt. Durch ein in die wässerige Lösung reichendes Rohr wurde diese aus der Flasche herausgedrückt und filtriert, das Gemisch in ein Wägegläschen gegossen und rasch ins Pyknometer gebracht, um erhebliche Fehler durch Verdunsten von Toluol zu vermeiden. Untersucht wurde die Verteilung von Anilin zwischen Toluol und Wasser, resp. Elektrolytlösungen. Von Elektrolyten kamen zur Anwendung $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, KBO_2 und K_2SO_4. Die Resultate sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Volumen-% Anilin : Toluol	50 : 50	25 : 75	12·5 : 87·5	5·5 : 94·5	2·5 : 97·5
Toluol-Anilin-Wasser.					
Spez. Gew. nach der Verteilung	0·9251 0·9264	0·8927 0·8929	0·8748 0·8725	0·8661 0·8662	0·8627 0·8627
g Anilin in 100 ccm Gemisch	41·26 42·08	20·66 20·79	9·363 7·891	3·844 3·896	1·686 1·686
g Anilin in 100 ccm H_2O	2·142 2·144	1·542 1·459	0·9470 0·7835	0·4508 0·4544	0·2164 0·2124
Verteilungskoeff. $\frac{c_1}{c_2}$	19·26 19·62	13·4 13·4	9·89 10·07	8·54 8·57	7·80 7·97
Mittel	19·44	13·4	9·98	8·55	7·88
$\sqrt[3]{\frac{c_1}{c_2}}$	2·99 3·20	2·94	3·22	4·37	6·00
$\sqrt{\frac{c_1}{c_2}}$	1·18	1·47	1·84	3·11	—
K[1] für $\frac{c_1}{c_2} = 5{\cdot}7$	5·12	6·5	5·8	5·15	—

[1]) Die Bedeutung dieser Konstanten wird später erklärt werden.

Volumen-% Anilin : Toluol	50 : 50	25 : 75	12·5 : 87·5	5·5 : 94·5	2·5 : 97·5
Toluol-Anilin. 0·1-norm. $\frac{K_2SO_4}{2}$.					
s	0·9263	0·8875	0·8727	0·8663	0·8629
	0·9332	0·8926	0·8751	0·8663	0·8629
c_1	42·033	17·407	7·993	3·946	1·814
	46·195	20·667	9·553	3·946	1·814
c_2	2·038	1·304	0·7340	0·4292	0·2052
	2·143	1·471	0·8946	0·4274	0·2063
$\frac{c_1}{c_2}$	20·62	13·35	10·89	9·20	8·83
	21·55	14·05	10·68	9·23	8·79
Mittel	**21·08**	**13·70**	**10·78**	**9·22**	**8·82**
Toluol-Anilin. 0·1-norm. KBO_2.					
s	0·9257	0·8870	0·8748	0·8661	0·8627
	0·9256	0·8870	0·8748	0·8662	0·8628
c_1	41·626	17·078	9·338	3·831	1·687
	41·602	17·078	9·338	3·882	1·751
c_2	2·120	1·338	0·922	0·4440	0·2124
	2·107	1·338	0·922	0·4483	0·2176
$\frac{c_1}{c_2}$	19·74	12·76	10·13	8·63	7·92
	19·63	12·76	10·13	8·66	8·04
Mittel	**19·68**	**12·76**	**10·13**	**8·64**	**7·98**
Toluol-Anilin. 0·1094-norm. $\frac{Ba(OH)_2}{2}$.					
s	0·9334	0·8929	0·8749	0·8663	0·8628
	0·9334	0·8928	0·8749		0·8628
c_1	46·524	20·832	9·414	3·959	1·726
	46·524	20·734	9·414		1·726
c_2	2·098	1·4625	0·8836	0·4292	0·2020
	2·115	1·4625	0·8793		0·2020
$\frac{c_1}{c_2}$	22·17	14·21	10·65	9·23	8·54
	21·99	14·21	10·70		8·54
Mittel	**22·08**	**14·21**	**10·67**	**9·23**	**8·54**
Toluol-Anilin. 0·1040-norm. $\frac{Sr(OH)_2}{2}$.					
s	0·9333	0·8929	0·8750 [1]	0·8662 [1]	0·8628 [2]
	0·9333	0·8928	0·8750	0·8663	
c_1	46·448	20·832	9·465	3·958	1·751
	46·448	20·737	9·465	3·958	
c_2	2·132	1·467	0·8793	0·4317	0·2037
	2·132	1·465	0·8793	0·4317	
$\frac{c_1}{c_2}$	21·78	14·20	10·76	9·17	8·6
	21·78	14·14	10·76	9·17	
Mittel	**21·78**	**14·17**	**10·76**	**9·17**	**8·6**

[1]) 0·1044-norm. [2]) 0·1063-norm.

Volum-% Anilin-Toluol	50 : 50	25 : 75	12·5 : 87·5	5·5 : 94·5	2·5 : 97·5
		Toluol-Anilin. 0·0400-norm. $\frac{Ca(OH)_2}{2}$.			
s	0·9337 0·9330	0·8925 0·8925	0·8749 0·8749	0·8662 0·8662	0·8627 0·8627
c_1	46·081 46·295	20·591 20·591	9·427 9·427	3·895 3·895	1·700 1·700
c_2	2·202 2·205	1·510 1·510	0·9141 0·9141	0·4422 0·4402	0·2120 0·2115
$\frac{c_1}{c_2}$	20·92 20·99	13·63 13·63	10·31 10·31	8·81 8·85	8·02 8·04
Mittel	**20·95**	**13·63**	**10·31**	**8·83**	**8·03**

Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 2—3 graphisch aufgetragen und werden später erörtert werden. Die Kurve für $Sr(OH)_2$ fällt mit der von $Ca(OH)_2$ fast zusammen und ist daher weggelassen.

Ferner wurde die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung des Anilins und der in obigen Tabellen vorkommenden Elektrolyte studiert. Zunächst wurden die Löslichkeiten dieser Salze bei 25° unter-

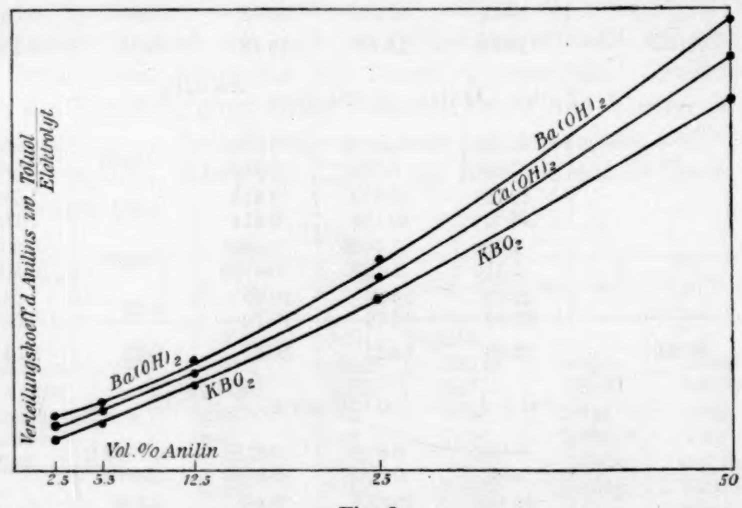


Fig. 2.

sucht. Die Hydroxyde wurden mit HCl und Phenolphtaleïn, KBO_2 mit HCl und Methylorange als Indikator titriert. Bei letzterm wurde festgestellt, wieviel Gramm KBO_2 mit 10 ccm einer bekannten Salzsäure äquivalent waren. Bei Gegenwart von Anilin musste man dasselbe durch Kochen vertreiben, um mit Methylorange titrieren zu können, K_2SO_4 wurde als solches in einem Platintiegel zur Trockene verdampft.

geglüht und gewogen. Anfangs erschien es ganz aussichtslos, die Lösungen so zu filtrieren, dass weder die Kohlensäure der Luft mit denselben in Berührung kam, noch auch das überschüssige Anilin quantitativ zurückblieb. Die benutzte Filtriervorrichtung gestattete ein Filtrieren der Lösung beim Aufsaugen in die Pipette. Bei Anwendung eines grossen Überschusses von Anilin erzielte ich kein Absetzen der Anilintröpfchen, so dass ich beim Aufsaugen der Lösung stets Anilintröpfchen in die Pipette bekam. Diese Schwierigkeit wurde erst gehoben, als ich an Anilin gerade gesättigte Lösungen mit den betreffen-

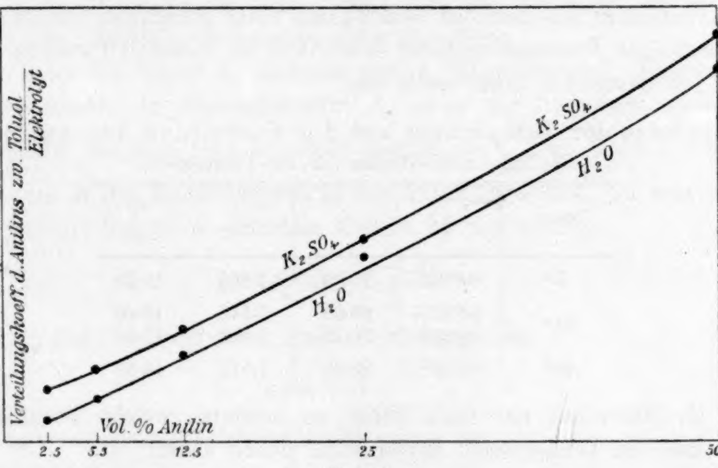


Fig. 3.

den Salzen im Überschuss versetzte und schüttelte. Bei Anwendung von K_2SO_4 musste die Anilinlösung erst entsprechend verdünnt werden, nachdem in einem ersten Versuche annähernd die durch K_2SO_4 verdrängte Anilinmenge bestimmt worden war. Die wenigen Anilintröpfchen setzten sich dann ziemlich rasch ab, so dass in der Mitte des Gefässes die Lösung klar wurde. In Tabelle 2 ist (in Mol ausgedrückt):

L_0 = Löslichkeit des Anilins in reinem Wasser,
L = Löslichkeit des Anilins in gesättigter Salzlösung,
l_0 = Löslichkeit der Salze in reinem Wasser,
l = Löslichkeit der Salze in gesättigter Anilinlösung.

Es würde also bedeuten:

$\frac{L_0 - L}{l \cdot L_0}$ die relative Löslichkeitserniedrigung des Anilins, reduziert von l auf ein Äquivalent Salz und entsprechend $\frac{l_0 - l}{L \cdot l_0}$ die relative Löslichkeitserniedrigung des Salzes, verursacht durch l (statt L_0) Äquivalente Anilin.

Tabelle 2.

Verdrängung des Anilins (L_0 = 0·3877 Mol) der Salze.

Salz	l_0	L	L_0-L	$\frac{L_0-L}{l.L_0}$	l	l_0-l	$\frac{l_0-l}{L.l_0}$	$\frac{L_0-L}{l_0-l}$
KBO_2	0·5610	0·3541	0·0336	0·154	0·5582	0·0280	0·141	1·195
K_2SO_4	1·3410	0·1992	0·1885	0·406	1·1953	0·1457	0·545	1·295
$Ba(OH)_2$	0·5507	0·2980	0·0897	0·484	0·4777	0·0730	0·445	1·230
$Sr(OH)_2$	0·1639	0·3590	0·0287	0·526	0·1403	0·0236	0·401	1·220
$Ca(OH)_2$	0·04235	0·3791	0·0088	0·645	0·0352	0·00715	0·446	1·230

Der Versuch, andere organische Basen als Anilin zur Untersuchung heranzuziehen, scheiterte an dem Fehlen einer geeigneten quantitativen Methode zur Bestimmung ihrer Löslichkeit in Elektrolytlösungen.

Ich bestimmte daher noch den

Einfluss der Temperatur auf die Verteilung des Anilins.

Toluol-Anilin-Wasser (75 : 25) Volumen-%.

Temp.	s	c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_2}$
1°	0·8922	20·39	1·660	12·28
25°	0·8927	20·66	1·542	13·40
	0·8929	20·79	1·549	13·40
48°	0·8930	20·85	1·573	13·30

Es bleibt uns nur noch übrig, zu erörtern, welche Folgerungen man aus den vorliegenden Ergebnissen ziehen kann.

Nach dem Verteilungssatze von Nernst folgt, dass, wenn $\frac{c_1}{c_2}$ inkonstant ist, der Molekularzustand des verteilten Stoffs in den beiden Lösungsmitteln verschieden sein muss. Für Anilin ist $\frac{c_1}{c_2}$ inkonstant (siehe Tabelle 1), denn je mehr ich Anilin zu den beiden Lösungsmitteln setze, um so mehr verschiebt sich das Teilungsverhältnis zugunsten des Toluols. Selbst $\frac{\sqrt{c_1}}{c_2}$ wie $\frac{\sqrt[3]{c_1}}{c_2}$ bleiben inkonstant. Konnte eine etwa vorhandene Hydratbildung die Ursache für die Inkonstanz des Teilungsfaktors sein?

Das Massenwirkungsgesetz gibt die Antwort, dass mit steigender Anilinkonzentration im Wasser auch die Hydratbildung proportional zunimmt, da die aktive Masse des Wassers konstant bleibt. Auch ergab sich, dass bei Variation der Temperatur das Verteilungsverhältnis sich zwischen 1 und 25° nicht wesentlich ändert; bei 48° war es gleich dem bei 25°.

Da nach Versuchen von Hantzsch am Piperidin (16) keine Hydrate vorhanden sind, wenn das Teilungsverhältnis mit weiterer Temperatursteigerung konstant bleibt, so folgt, dass das Anilin zur Hydratbildung wenig befähigt ist, vorausgesetzt, dass die die Hydratbildung begleitende Wärmetönung nicht von Vorgängen im Toluol kompensiert wird. Also müssen wir die Ursache im Toluol suchen.

Es bleibt uns nur die Annahme übrig, dass mit wachsender Konzentration des Anilins sein Molekularzustand im Toluol ein anderer wird. Bei der Annahme, dass im Toluol einfache Moleküle Anilin mit Doppelmolekeln im Gleichgewicht stehen, kann man den Teilungsfaktor Z für die einfachen Moleküle folgendermassen berechnen.

Es seien im Toluol A_1 einfache und A_2 Doppelmolekel. Berechnet man die Anzahl der Gesamtmolekel A_T unter der Annahme, dass es nur einfache Molekeln gibt, so erhält man $A_5 = \frac{C}{M}$, wo C die Konzentration und M das Molekulargewicht des Anilins bedeutet. Da nun eine Doppelmolekel aus zwei einfachen besteht, so ergibt sich:

$$1.\quad A_2 = \frac{A_T - A_1}{2}.$$

Da $A_2 \leftrightarrows 2\,A_1$, so ergibt das Massenwirkungsgesetz:

$$2.\quad k = \frac{A_1^2}{A_2}.$$

Im Wasser seien A_W Molekeln Anilin, dann ist:

$$3.\quad \frac{A_1}{A_W} = Z,$$

da sie ein konstantes Teilungsverhältnis zu den einfachen Molekeln A_1 im Toluol zeigen müssen.

Diese Gleichungen, miteinander kombiniert, geben:

$$4\,k = \frac{(z\,.\,A_W)^2}{(A_T - z\,.\,A_W)} = K.$$

Setzt man für $z = 5{\cdot}7$ (durch Probieren gefunden), so erhält man für K:

5·1 6·5 5·8 5·2.

Dies ist angesichts der Versuchsfehler, die durch die Umrechnung noch bedeutend vergrössert werden, eine wohl genügende Konstanz, welche die Annahme eines Dissociationsgleichgewichts von Doppel- und einfachen Molekeln des Anilins im Toluol zu rechtfertigen scheint.

Den gleichen Sinn, wie beim reinen Wasser, zeigen die Verteilungskoeffizienten bei den Salzlösungen, nur mit dem Unterschiede, dass infolge der Anilinverdrängung aus der Salzlösung das Teilungs-

verhältnis sich zugunsten des Toluols verschoben hat. Auch ist die Reihenfolge des Salzes hinsichtlich der Stärke der aussalzenden Wirkung dieselbe wie in Tabelle 2, mit Ausnahme von $Ca(OH)_2$ wegen der kleinern Konzentration.

Aus Tabelle 2 folgt: die zurückdrängende Wirkung ist bei Basen stärker als bei Neutralsalzen und steigt mit der Stärke der Basen. Durch Division von $L_0 - L$ und $l_0 - l$ findet man:

$$\frac{L_0 - L}{l_0 - l} = k = 1{\cdot}23.$$

In gesättigten Anilin-Salzlösungen verläuft somit in den untersuchten Fällen die Zurückdrängung des Anilins proportional der Zurückdrängung des Salzes.

Die gegenseitige Beeinflussung steht demnach im Einklang mit der von Rothmund und Wilsmore abgeleiteten Formel $L \ln \frac{L_0}{L} = i l \ln \frac{l_0}{l}$. Bei kleinen Löslichkeitserniedrigungen kann man nämlich für $\ln \frac{L_0}{L}$ und $\ln \frac{l_0}{l}$ die Werte $1 - \frac{L_0}{L}$ und $1 - \frac{l_0}{l}$ einsetzen. Das gibt $i = \frac{L_0 - L}{l_0 - l} = k$, d. h. der Dissociationsgrad der untersuchten Lösungen ist nahezu gleich.

Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse.

1. Durch Verteilungsversuche wurde festgestellt, dass der Teilungsfaktor des Anilins zwischen Toluol und Wasser inkonstant ist. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass Anilin im Toluol neben einfachen auch Doppelmolekeln bildet, und beide miteinander im Gleichgewicht stehen.

2. Die verdrängende Wirkung, welche anorganische Basen auf das Anilin ausüben, steigt mit der Stärke der Basen (gefunden durch Vergleich der relativen äquivalenten Löslichkeitserniedrigung).

3. Die Verdrängung des Anilins und die des Salzes laufen einander proportional.

4. Es wurde eine geeignetere Form des Pyknometers durch Abänderung des Ostwaldschen angegeben.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sage ich Herrn Privatdozent Dr. Sackur meinen besten Dank. Ferner bin ich Herrn Prof. Abegg, unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, zu ganz besonderm Danke verpflichtet für die wertvollen Ratschläge und die freundliche Hilfe, die er mir jederzeit bereitwilligst gewährt hat.

Literaturangaben.

1. Setschenow, Diese Zeitschr. **4,** 117 (1889); Mémoir. St. Petersb. Akad. 22 (1875), 34 (1886), **35** (1887).
2. Gordon, Diese Zeitschr. **18,** 1 (1895).
3. Steiner, Strassb. Dissert. 1893—94.
4. Roth, Diese Zeitschr. **24,** 114 (1897).
5. Braun, Diese Zeitschr. **33,** 721 (1900).
6. Knopp, Diese Zeitschr. **48,** 97 (1904).
7. Geffcken, Diese Zeitschr. **49,** 257 (1904).
8. Abegg u. Riesenfeld, Diese Zeitschr. **40,** 84 (1902).
9. Fox, Diese Zeitschr. **41,** 458 (1902).
10. Mac Lauchlan, Diese Zeitschr. **44,** 600 (1903).
11. Bodländer, Diese Zeitschr. **7,** 308 u. **358** (1891).
12. Euler, Diese Zeitschr. **31,** 360 (1899).
13. Rothmund, Diese Zeitschr. **33,** 401 (1900).
14. Biltz, Diese Zeitschr. **40,** 185 (1902); **43,** 41 (1903).
15. Rothmund u. Wilsmore, Diese Zeitschr. **40,** 611 (1902); Zeitschr. f. Elektr. **7,** 675 (1901).
16. Hantzsch u. Sebaldt, Diese Zeitschr. **30,** 258 (1899).
17. Hantzsch u. Vagt Diese Zeitschr. **38,** 705 (1901).
18. Euler, Diese Zeitschr. **49,** 303 (1904).
19. Hoffmann u. Langbeck, Diese Zeitschr. **51,** 385 (1905).
20. Levin, Dissert. Göttingen 1904.
21. Vaubel, Journ. f. prakt. Ch. **67,** 476 (1893).
22. Sackur, Ber. d. d. chem. Ges. **35,** 1245.

Phys.-chem. Abteilung des Chem. Instituts
der Universität Breslau.

Bücherschau.

Adolf von Baeyers gesammelte Werke. Herausgegeben zur Feier des siebzigsten Geburtstages des Autors von seinen Schülern und Freunden. Zwei Bände. CXXXII + 990 und 1194 Seiten. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1905. Preis M. 7.—.

Die beiden schweren Bände, welche das Lebenswerk des berühmten Organikers zusammenfassen, geben ein anschauliches Zeugnis von dem ununterbrochenen Fleisse, mit welchem dieser seinem klar erkannten Berufe, die Chemie der Kohlenstoffverbindungen durch experimentelle Arbeiten zu fördern, nachgegangen ist. Sie enthalten aber neben dem Wiederabdruck der Abhandlungen, in welchen diese Forschungsergebnisse dargestellt worden sind, noch einen besonders wertvollen Bestandteil in Gestalt einer autobiographischen Skizze des Meisters, der unter allen seinen Zeitgenossen die grösste Schülerzahl heranzubilden gewusst und dadurch neben seinem unmittelbaren Einflusse einen fast unübersehbaren mittelbaren ausgeübt hat und noch ausübt. Prüft man an der Hand dieses Materials die Frage, welches die Bedingungen für diese doppelte Wirkung gewesen sind, so ergibt sich folgendes. Einerseits hat sich die unmittelbare Freude an der Naturerscheinung und an der Entdeckung neuer Reaktionen und Stoffe bei Baeyer ganz ähnlich wie bei Wöhler als ein viel dauerhafteres Lebensinteresse erwiesen, als die vorwiegende Beschäftigung mit allgemeinen und theoretischen Problemen sich zu zeigen pflegt. Bekanntlich hat Liebig, dem diese letztere Seite der Wissenschaft viel mehr am Herzen lag, obwohl er auch zunächst als leidenschaftlicher Experimentator angefangen hatte, bereits in verhältnismässig frühem Alter die Beschäftigung mit der reinen Chemie aufgegeben, während Wöhler sie bis in sein spätestes Alter fortsetzte. Was die Beeinflussung so zahlreicher Schüler anlangt, so erkennen wir hier ähnlich wie bei Liebig eine glückliche Kombination von zwei wesentlichen Faktoren, nämlich einerseits einen Zustand der Wissenschaft, der zur forschenden Erweiterung nicht nur einladet, sondern geradezu hindrängt, und zweitens einen ideenreichen Führer, der den Geist kameradschaftlichen Zusammenarbeitens im Laboratorium zu erwecken und zu erhalten weiss. Hierfür ist namentlich E. Fischers Bericht über die Strassburger Zeit aufklärend, der in die Autobiographie eingeschaltet ist. Für die künftige Biologie der Forscher und Lehrer als Spezies, deren Kenntnis einstmals einen wichtigen Ausrüstungsgegenstand aller höhern Unterrichtsverwaltungen bilden wird, findet sich hier äusserst wertvolles Material.

Dem hochverdienten Forscher aber, der noch jetzt mit kräftiger Hand das Schiff der von ihm erwählten Wissenschaft, der organischen Chemie, zu steuern weiss, sei noch nachträglich bei diesem, aus äussern Gründen verspäteten Berichte ein aufrichtiger Glückwunsch zugerufen. *W. O.*

Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik und Meteorologie in vier Bänden. Zehnte, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Herausgegeben von L. Pfaundler. Erster Band: Mechanik und Akustik; erste Abteilung. XIV + 544 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1905. Preis M. 7.—.

Die zehnte Auflage dieses Buches, welches unzähligen Naturforschern mehrerer Generationen den Weg in die Physik erleichtert hat, ist durch mancherlei Schicksale gegangen. Zunächst hatte der frühere verdiente Herausgeber seine Beteiligung abgelehnt, und die Ausgabe war H. v. Wild übergeben worden; dann ist dieser gestorben, und Pfaundler hat sie wieder übernommen, wobei die von Wild getane Arbeit stark abzuändern war; dann aber ist insofern eine Neuerung eingetreten, als zum ersten Male bei diesem Werke verschiedene Mitarbeiter sich vereinigt haben, um eine möglichst schnelle Fertigstellung der vier Bände zu erreichen. Der uns besonders nahe interessierende Teil, die sogenannte Molekularphysik, wird von K. Drucker bearbeitet, und es ist daher vorauszusehen, dass die neuern Auffassungen der allgemeinen Chemie eine vollständige und sachgemässe Vertretung finden werden.

Der vorliegende Halbband behandelt die Mechanik der festen, flüssigen und gasigen Körper in der üblichen Auffassung und mit der bekannten sorgfältigen Berücksichtigung ihrer experimentellen Demonstration. In der Vorrede äussert sich der Herausgeber in kräftiger, aber durchaus berechtigter Weise über die rückständige Beschaffenheit unseres klassischen Gymnasialunterrichts. Die allgemeine Einleitung, welche so oft zu erheblichen Anständen Veranlassung gibt, enthält gleichfalls mehreres, womit man sich gern einverstanden erklären wird, so insbesondere die Definition der Naturwissenschaften als den Inbegriff der systematisch geordneten und auf den einfachsten Ausdruck gebrachten Erfahrungen über die Körperwelt. Zu beanstanden ist hier nur das letzte Wort, denn unsere Erfahrungen über Elektrizität und Licht können nur einigermassen gezwungen als Erfahrungen über die Körperwelt bezeichnet werden. Setzt man statt dieses Wortes „Energie“ oder farbloser „Aussenwelt“, so ist alles in Ordnung.

Auf Seite 9 wendet sich der Verfasser gegen den Berichterstatter, indem er das Recht der Hypothesen aufrecht zu halten sucht. Doch geschieht dies, indem an Stelle der Hypothesen Naturgesetze angeführt und in Betracht gezogen werden. Gegen eine naturgesetzliche Verbindung der Einzelerfahrungen ist natürlich nichts einzuwenden, sie ist im Gegenteil das Ziel der Wissenschaft. Wie immer wieder, aber bisher anscheinend vergeblich hervorgehoben worden ist, lässt sich eine Hypothese von einem (wirklichen oder vermuteten) Naturgesetz leicht dadurch unterscheiden, dass sie Aussagen über Dinge enthält, die ausserhalb der (vorhandenen oder möglichen) Erfahrung liegen.

Auch die Polemik gegen Kirchhoffs Ausdruck „Beschreibung“ leidet an solchen Verschiebungen der Auffassung. Der Verfasser meint: „Die Bewegungen der Planeten können nicht vollständiger und nicht einfacher beschrieben werden, als durch ein Verzeichnis ihrer Positionen am Himmel für jeden Tag.“ Es dürfte wohl kein Zweifel bestehen, dass diese Art der Beschreibung die umständlichste und verwickeltste von allen möglichen ist, und dass die Beschreibung durch die Keplersche Theorie sie an Einfachheit und Vollständigkeit bei weitem übertrifft.

Auf Seite 15 figuriert noch als allgemeine Eigenschaft der Materie die althergebrachte Undurchdringlichkeit. Bekanntlich ist das allgemeine Daltonsche Gesetz für das Verhalten gemischter Gase, wonach jedes Einzelgas die

Eigenschaften hat, die es haben würde, wenn es allein im Raume vorhanden wäre, ein unmittelbarer Widerspruch gegen die Behauptung der Undurchdringlichkeit der Materie. Dass dieser Widerspruch durch die Atomhypothese formal beseitigt werden kann, ist zuzugeben, aber gerade dadurch wird auch die Eigenschaft der Undurchdringlichkeit hypothetisch und darf jedenfalls nicht als Grundeigenschaft bezeichnet werden.

Doch dies sind alte Sorgen, und der Berichterstatter ist ganz überzeugt, dass es hier nicht eher anders werden wird, als nachdem ein von A bis Z im Sinne der modernen Erkenntnistheorie durchgeführtes Lehrbuch der Physik vorliegt.

W. O.

Chemie der alizyklischen Verbindungen von O. Aschan. XLV + 1163 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn. Preis M. 40.—.

Die alizyklischen Verbindungen sind solche, deren Stammkohlenwasserstoffe bei der Zusammensetzung C_nH_{2n} sich als gesättigte verhalten, also kein Additionsvermögen zeigen. Sie sind im übrigen den aliphatischen Verbindungen ähnlich, können insbesondere durch Verlust von Wasserstoffpaaren in ungesättigte Verbindungen übergehen, und ihre Isomerieverhältnisse werden durch die Annahme symmetrischer ringförmiger Konstitution am besten dargestellt. Sie wurden bisher meist als Anhängsel der aromatischen Verbindungen, aus denen einige von ihnen durch Addition entstehen, behandelt. Der Verfasser gibt in dieser mit grösster Sorgfalt und Liebe ausgeführten Monographie eine zusammengefasste Lehre von diesen Stoffen, derzufolge sie voraussichtlich in Zukunft ihre selbständige Stellung im System erhalten und behalten werden. So ist es ein in gewisser Beziehung grundlegendes Buch, das wir vor uns haben.

Über die Ausführung des Werkes im einzelnen fühlt sich der Berichterstatter nicht berufen, ein bestimmendes Urteil abzugeben. Er hat den Eindruck nicht nur der Hingabe an das Problem, sondern auch einer sachgemässen und besonnenen Kritik insbesondere gegenüber der theoretisch-hypothetischen Veranschaulichung der experimentellen Tatsachen gehabt, so dass ein in jeder Beziehung empfehlenswertes Buch zustande gekommen ist. *W. O.*

Chemie in Küche und Haus von G. Abel (aus Natur und Geisteswelt, Bd. 76). 162 S. Leipzig, B. G. Teubner 1905. Preis M. 1.—.

Der Verfasser dieses, im allgemeinen recht verständigen Schriftchens benutzt zur Darstellung der chemischen Erscheinungen die theoretischen Formen, welche für die chemische Wissenschaft bereits seit langem der Geschichte angehören. Dies geschieht vermutlich in der Vorstellung, dass sie leichter verständlich seien, als die modernen. Indessen handelt es sich wahrscheinlich auch in diesem Falle wieder um die bekannte Selbsttäuschung, welche die Schwierigkeit des Umlernens mit der des Neulernens verwechselt. Der Berichterstatter hat gelegentlich der Lösung einer ähnlichen Aufgabe (Die Schule der Chemie, Braunschweig 1903—04) zu zeigen versucht, dass in der Tat die moderne Darstellungsweise sich sehr gut für einen ganz populären Vortrag eignet.

Die stillschweigende Einführung des Verbindungsgewichts Seite 16 ohne ein Wort der Aufklärung ist unbedingt zu tadeln. Dies ist nicht mehr Einfachheit sondern Oberflächlichkeit. *W. O.*

Die beschränkte Mischbarkeit von Flüssigkeiten das System Diphenylamin und Kohlensäure.

Von

E. H. Büchner.

(Mit 34 Figuren im Text.)

Inhalt:

Einleitung.

Die beschränkte Mischbarkeit von Flüssigkeiten ist eine Erscheinung, welche bis jetzt vom Standpunkte der Phasenlehre noch nicht betrachtet worden ist, und über die man überhaupt in der Literatur nur wenige einschlägige Arbeiten findet. Die Resultate dieser letztern werde ich erst kurz angeben und dann den Zweck der folgenden Mitteilung auseinandersetzen.

Alexejew war wohl der erste, der eine systematische Untersuchung einiger nichtmischbarer Flüssigkeiten unternahm[1]). Er fand sofort die wichtige Tatsache, dass die gegenseitige Löslichkeit sich mit der Temperatur ändert, und zwar in fast allen Fällen derart, dass die beiden flüssigen Schichten bei höherer Temperatur ineinander löslicher wurden. Dieses kann, wie er weiter entdeckte, so weit fortschreiten, dass endlich die Flüssigkeiten dieselbe Zusammensetzung bekommen und von jetzt an in allen Verhältnissen mischbar sind. So fand er z. B., dass Anilin bei 16° Wasser nur zum Betrage von 5 % löst, und umgekehrt Wasser nur zu 3 % Anilin. Bei 77° dagegen ist die Löslichkeit von Anilin in Wasser schon auf 5 %, von Wasser in Anilin auf 7 % gestiegen, während endlich bei etwa 166° die gegenseitige Löslichkeit unbegrenzt wird. Ähnliches fand er bei noch dreizehn andern Paaren, wie z. B. Wasser—Phenol, Wasser—Benzoesäure, Schwefel—Benzol, Schwefel—Anilin. Er versuchte, die Erscheinungen zu erklären durch die An-

[1]) Wied. Ann. **28**, **305** (1886).

nahme verschiedener Hydratbildungen, und zog dazu auch Beobachtungen über die beim Mischen auftretenden Wärmetönungen heran. Diese Theorie hat aber kaum weitere Beachtung gefunden.

Erst einige Jahre später hat Lehmann[1]) darauf hingewiesen, dass der Punkt, wo die beiden Schichten identisch werden, treffende Analogie mit dem kritischen Punkte für die flüssigen und gasförmigen Zustände zeigt, und Orme Masson[2]), der diese Übereinstimmung näher ausarbeitete, schlug den jetzt gebräuchlichen Namen „obern kritischen Punkt" vor.

Im Jahre 1898 finden wir eine zweite grössere Arbeit über den betreffenden Gegenstand, nämlich die von Rothmund[3]), der erstens noch neun andere Systeme mit obern kritischen Temperaturen entdeckte und zweitens die Anwendung einiger für Flüssigkeit und Dampf geltende Gesetze (Gesetz des geraden Durchmessers und Gesetz der übereinstimmenden Zustände[4])) versuchte. Er konnte weiter eine schon von Guthrie beobachtete Tatsache bestätigen und eine andere richtig stellen. Der genannte Forscher hatte nämlich entdeckt[5]), dass, wenn man eine Lösung von 20 % Diäthylamin in Wasser erhitzt, dieselbe sich bei 120° in zwei Schichten trennt, und dass es eine Temperatur gibt, unterhalb welcher die beiden Substanzen sich in allen Verhältnissen miteinander mischen. Diese Erscheinung ist genau die umgekehrte von der schon besprochenen, und der Punkt, wo die vollständige Löslichkeit eintritt, wird ein „unterer kritischer Punkt" genannt. Rothmund konnte nun feststellen, dass derselbe Fall auch in den Systemen Triäthylamin—Wasser[6]) und β-Kollidin—Wasser auftrat.

Bis jetzt haben wir nur Arbeiten gefunden, welche sich speziell mit dem Einflusse der Temperatur beschäftigen und den des Druckes ganz vernachlässigen; Alexejew meinte, dass der Druck den Betrag der Löslichkeit nicht änderte, Rothmund bestimmte die Mischbarkeit immer unter dem Druck des Dampfes. Diese Seite der Frage ist dagegen von Kuenen[7]) und van der Lee[8]) näher betrachtet worden, während Leh-

---

[1]) Molekularphysik **2**, 208.

[2]) Diese Zeitschr. **7**, 500 (1891). Masson ging aber zu weit, als er annahm, dass alle Stoffe bei irgend einer Temperatur zwei Schichten geben würden.

[3]) Diese Zeitschr. **26**, 433 (1898).

[4]) Das erste fand er erfüllt, das zweite nicht.

[5]) Phil. Mag. (5) **18**, 22 und 495 (1884).

[6]) Guthrie hatte für dieses Paar eine abweichende Kurve gefunden, welche aber theoretisch unmöglich ist.

[7]) Diese Zeitschr. **28**, 342 (1899).

[8]) Diese Zeitschr. **33**, 622 (1900).

feldt[1]) und Schreinemakers[2]) sich der Bestimmung der Dampfspannungen über den zwei Schichten zuwandten. Kuenen studierte bei Mischungen von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen die Änderung der kritischen Temperatur durch Erhöhung des Druckes und lieferte die erste Anwendung der van der Waalsschen Theorie auf diesem Gebiete; wir werden öfters auf seine Arbeit zurückkommen. van der Lee untersuchte im besondern das System Phenol—Wasser, von welchem er bei einigen Temperaturen die Dampfspannungen bei verschiedener Konzentration und die Mischungsdrucke bestimmte; dasselbe System wurde dann noch von Schreinemakers und Lehfeldt studiert, deren Resultate der Dampfdrucksbestimmungen nicht ganz übereinstimmend waren. Erstgenannter vermehrte unsere Kenntnisse in dieser Richtung noch um die Dampfspannungskurve des Systems Anilin—Wasser. Es ist weiter noch zu bemerken, dass schon im Jahre 1881 Konowalow[3]) den Lauf dieser Kurve vollkommen richtig angab und auch im System Isobutylalkohol —Wasser realisierte. Hiermit sind alle systematischen Untersuchungen über unsern Gegenstand angeführt worden; es findet sich weiter in der Literatur noch manche einzelne Angabe, welche zu besprechen aber für die allgemeine Behandlung von keinem Nutzen ist. Auch sei erwähnt, dass die Systeme, in welchen feste Phasen auftreten, hier nicht aufgenommen worden sind, sondern im zweiten Paragraphen zur Sprache kommen. Es wird nun auffallen, dass jeder der genannten Forscher sich mit nur einer Darstellung, sei es der tx-, der px- oder der pt-, beschäftigt hat, und keiner den Zusammenhang dieser verschiedenen Figuren klargelegt hat. Dieses werde ich nun im folgenden versuchen, d. h. ich werde eine Raumfigur mit Druck, Temperatur und Konzentration als Achsen entwerfen. Dieselbe wird dann für unsern speziellen Fall die gleichen Dienste leisten, wie die Figur, welche Bakhuis Roozeboom für den einfachern Fall entworfen hat, wenn die beiden Komponenten im flüssigen Zustande unbeschränkt löslich sind, und sie sich nur als feste Phasen ausscheiden können. Auch wir werden die letzte Annahme machen und also das Auftreten fester Verbindungen oder Mischkristalle ausschliessen. Spezielle Beachtung werden die kritischen Erscheinungen der Flüssigkeiten in Abwesenheit oder in Gegenwart der festen Phasen finden. Den Schluss wird eine experimentelle Untersuchung des Systems: Diphenylamin—Kohlensäure bilden.

---

[1]) Phil. Mag. (5) **47**, 284 (1899).
[2]) Diese Zeitschr. **35**, 459 (1900).
[3]) Wied. Ann. **14**, 34 und 219 (1881).

Gleichgewichte von nur fluiden Phasen[1]).

Da in allen Fällen, wo sich beschränkte Löslichkeit von Flüssigkeiten zeigt, die Gleichgewichtskurven bei konstanter Temperatur, also die px-Figuren (welche den Zusammenhang von Druck und Konzentration angeben), genau dieselbe Gestalt haben, werden wir unsere Entwicklungen mit der Betrachtung derselben anfangen.

Gleichgewichte bei konstanter Temperatur.

Wenn wir einer Flüssigkeit eine gewisse Menge einer andern zusetzen, so wird sich, wie bekannt, der Dampfdruck der Mischung von demjenigen der beiden reinen Flüssigkeiten unterscheiden; er kann sowohl grösser als kleiner sein. Zuerst wollen wir den Fall betrachten, dass die Dampfspannung des flüchtigern Stoffes (welchen wir immer mit A andeuten und in den Figuren links zeichnen werden) durch Zusatz von ein wenig der andern Komponente B abnimmt (Fig. 1). Der Druck fällt bei weiterm Zufügen von B so lange, bis sich das zugesetzte B nicht mehr löst, sondern sich als zweite flüssige Schicht, welche ein wenig A enthält, abscheidet; diese letztere kann als eine Lösung von A in B aufgefasst werden. Da nun drei Phasen beisammen sind, ist das System ein univariantes Gleichgewicht, d. h. bei einer bestimmten Temperatur ist auch der Druck bestimmt. Dieser, welcher Dreiphasendruck (p_D) genannt wird, bleibt deshalb konstant, solange wir drei Phasen haben, so dass sich bei weiterm Zusatz von B nur die Mengen der verschiedenen Phasen ändern; die zweite flüssige Phase L_2 nimmt zu, die andere L_1 nimmt ab. Ist endlich die Zusammensetzung L_2 erreicht, dann ist alles L_1 verschwunden, und es bleiben wieder zwei Phasen, L_2 und G, übrig; jetzt kann die Dampfspannung wieder abnehmen, und sie[2]) fällt, bis der Druck der reinen Flüssigkeit B erreicht ist.

Die Systeme verhalten sich nun, je nach der Konzentration, beim Erhöhen des Druckes sehr verschieden. Liegt dieselbe zwischen A und G (x_1), dann kondensiert sich der Dampf zwischen den Drucken p_1 und p_1' zur Flüssigkeit, ganz wie im gewöhnlichen Falle; ebenso, wenn die Zusammensetzung zwischen L_2 und B liegt. Ein System dagegen, mit der Konzentration x_2 zwischen G und L_1, zeigt das folgende Verhalten: beim Drucke p_2 entsteht aus dem Dampfe eine kleine Quantität mehr B enthaltende Flüssigkeit (a); bei weiterm Komprimieren ändern sich

---

[1]) Unter dem Namen fluiden Phasen fasse ich Flüssigkeit und Dampf zusammen.

[2]) Es kann auch ein Minimum in der Kurve zwischen L_2 und B existieren.

die Zusammensetzungen der flüssigen und dampfförmigen Phase, wie von den Kurven aL_2 und p_2G angegeben wird. Sowie aber der Druck p_D erreicht wird, tritt eine neue Phase auf (L_1): es findet die Umwandlung $L_2 + G \rightarrow L_1$ statt. Solange dieselbe dauert, bleibt der Druck konstant: nur die Mengen der drei Phasen ändern sich, zugunsten der Flüssigkeit L_1. Endlich ist die Flüssigkeit L_2 total umgewandelt, und $L_1 + G$ bleiben übrig, bis beim Drucke p_2' auch der Dampf G ganz hinweggepresst wird, und also eine einzige homogene Flüssigkeit wieder den Endzustand darstellt. Betrachten wir jetzt die Systeme mit einer Konzentration zwischen L_1 und L_2, z. B. x_3.

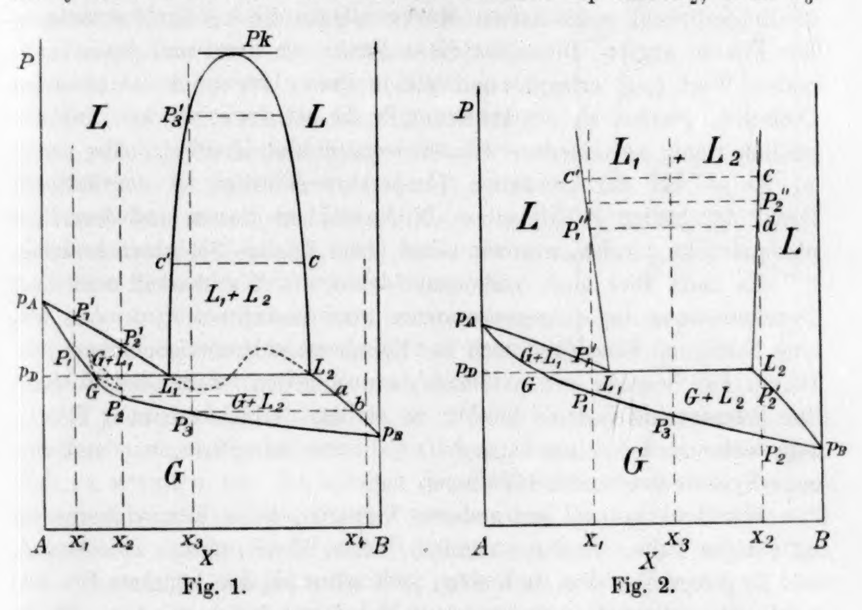


Fig. 1. Fig. 2.

Beim Drucke p_3 entsteht Flüssigkeit b; bis zum Drucke p_D koexistieren flüssige Phasen (Kurve bL_2) mit Dämpfen (Kurve p_3G), und beim Dreiphasendrucke vollzieht sich wieder dieselbe Umwandlung wie oben: $L_2 + G \rightarrow L_1$. Jedoch hat diese ein anderes Resultat: nicht L_2, sondern G wird total umgesetzt, und wir erhalten ein aus zwei flüssigen Phasen bestehendes System. Erhöht man nun den Druck weiter, so wird die Zusammensetzung dieser beiden Phasen sich auch ändern müssen; wie in der Figur im Laufe der Kurven L_1c' und L_2c zum Ausdruck kommt. Weil diese Kurven sehr schnell steigen[1]), wird man

[1]) Der Grund hierfür ist in den kleinen Volumendifferenzen, welche bei Umwandlungen von nur flüssigen Phasen auftreten, zu suchen.

eines sehr grossen Druckes (p_3') bedürfen, um die zweite flüssige Schicht zum Verschwinden zu bringen: wie immer, bleibt nur eine Phase übrig. Wir haben also bei konstanter Temperatur fünf Gebiete: zwei, wo nur eine Phase existiert (L und G), und drei, wo Gleichgewicht zwischen zwei Phasen besteht:

$$G + L_1 \text{ im Gebiete } p_A G L_1,$$
$$G + L_2 \text{ „ „ } G L_2 p_B,$$
$$L_1 + L_2 \text{ „ „ } L_1 c' c L_2.$$

Die Linien $L_1 c'$ und $L_2 c$ sind aber keine selbständigen Kurven, sondern, wie aus den Untersuchungen van der Waals' hervorgeht, Teile einer kontinuierlichen, geschlossenen Kurve, welche die beiden koexistierenden Phasen angibt. Diese hat einen Punkt, wo der Druck einen maximalen Wert (p_K) erlangt, und dieser Punkt muss, der Gibbsschen Definition gemäss, als ein kritischer Punkt betrachtet werden: zwei unendlich wenig verschiedene Phasen werden hier identisch. Der Druck p_K ist — bei der gewählten Temperatur natürlich — der kritische Druck der beiden Flüssigkeiten. Nur zwischen diesem und dem Dreiphasendrucke können, wie wir sehen, zwei flüssige Schichten bestehen.

Es kann aber auch vorkommen, dass die Mischbarkeit von einer Druckerhöhung im entgegengesetzten Sinn beeinflusst wird, dass also eine homogene Flüssigkeit sich bei Kompression in zwei Schichten teilt. Diesen Fall werden wir natürlich dann antreffen, wenn das Volumen des heterogenen Systems kleiner ist als das der ungetrennten Flüssigkeit, während der schon behandelte Fall eben da auftritt, wo das homogene System das kleinere Volumen hat.

Wir finden dann ein anderes Verhalten beim Komprimieren als im vorigen Falle. Systeme nämlich, deren Konzentration zwischen L_1 und L_2 gelegen ist (Fig. 2), bleiben jetzt selbst bei den höchsten Drucken heterogen, während auch ausserhalb der Linie $L_1 L_2$ gelegenen Mischungen sich jetzt in zwei Schichten trennen können. Mit der Konzentration x_1 z. B., welche bei niedrigerm Druck sich genau wie x_2 in Fig. 1 verhält, würde man beim Drucke p_1'' aus der einen Flüssigkeit eine zweite (d) sich abscheiden sehen; bei höherm Drucke koexistieren zwei flüssige Schichten, welche von $p_1'' c'$ und dc angegeben werden. Wir finden in diesem Falle keinen realisierbaren kritischen Punkt[1]), wenn nicht die Kurven $L_2 c$ und $L_1 c'$ bei den höhern Drucken ihre Richtung ändern und sich nacheinander biegen sollten. Dieses ist ohne Zweifel[2]) möglich, aber bis jetzt nie gefunden worden.

[1]) Dieser würde im labilen Gebiete liegen.
[2]) van der Waals, Kontinuität II, 25.

Betrachten wir jetzt den Fall, wenn die Dampfspannung der Komponente A durch Zufügen von B zunimmt, und demgemäss ein Maximumdruck in der px-Kurve für Flüssigkeit—Dampf auftritt. Dieser kann dem Dreiphasendruck gleich sein oder auch ausserhalb des Gebietes, wo zwei flüssige Schichten existenzfähig sind, fallen (wie bei Phenol—Wasser). Im letztern Falle ist, was das Dreiphasengleichgewicht anbelangt, nichts Neues zu bemerken: wir finden beim Dreiphasendruck p_D dieselbe Phasenfolge, wie in Figur 1: $G\,L_1\,L_2$ (von A nach B gehend). Fallen aber Maximum- und Dreiphasendruck zusammen, dann ändert sich diese Folge, und die Dampfphase wird die mittlere (Fig. 3), wie aus der Konowalowschen Regel notwendig folgt und auch aus der Figur unmittelbar erhellt. Die Umwandlung beim Dreiphasendruck ist jetzt $G \rightarrow L_1 + L_2$; also verschwindet immer der Dampf. Die Zusammensetzung der beiden übrig bleibenden Schichten kann sich bei Druckerhöhung wieder in zwei Richtungen ändern, wie es oben schon auseinandergesetzt wurde, und es kann auch hier einen kritischen Punkt geben[1]).

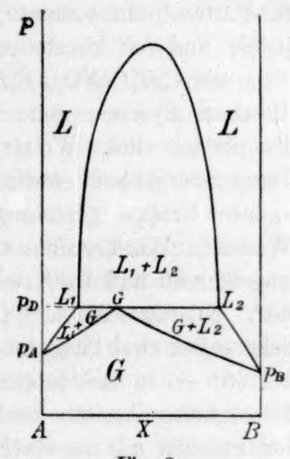


Fig. 3.

A priori ist nicht anzugeben, zu welcher Klasse ein gewisses System gehören wird; wohl aber kann man sagen, wann der eine oder andere Fall zu erwarten ist. Ist nämlich die Flüchtigkeit der beiden Komponenten sehr verschieden, so wird von den drei Phasen der Dampf wohl am meisten von der flüchtigern Komponente enthalten, und wir werden die Phasenfolge $G\,L_1\,L_2$ antreffen, also den ersten Fall haben. Ich werde mich im folgenden auf diesen beschränken; prinzipielle Unterschiede gibt es ja nicht; und dazu betrifft der experimentelle Teil meiner Arbeit ein Beispiel dieser Klasse.

Einfluss der Temperatur.

Der Einfluss der Temperatur auf die gegenseitige Löslichkeit zweier Flüssigkeiten ist mehr und ausführlicher studiert worden als derjenige des Druckes, wie schon in der Einleitung bemerkt worden ist. Alexejew

---

[1]) Ein dritter Fall — Minimumdreiphasendruck — ist unmöglich, wie von Konowalow, loc. cit., gezeigt worden ist; vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2², 691.

und Rothmund fanden eine grosse Anzahl Stoffpaare, in welchen bei einer genügend hohen Temperatur vollständige Mischung eintrat, während Beispiele von zunehmender Löslichkeit bei abnehmender Temperatur bis jetzt sehr selten schienen. Den von Guthrie entdeckten Systemen: Di- und Triäthylamin—Wasser, konnte Rothmund nur β-Kollidin—Wasser hinzufügen, während Kuenen[1]) später dieselbe Erscheinung bei Äthan—Äthyl-, Propyl-, Butylalkohol antraf. Erst ganz neuerdings fand Aten[2]) einen untern kritischen Punkt im System: Pyridin—Methyljodid, und ich konstatierte selber[3]), dass auch: Chrysen—Äther und CO_2 mit $C_6H_4ClNO_2$, $C_6H_3Cl_2NO_2$, $C_6H_5NO_2$, o-$NO_2C_6H_4OH$, Thymol, Urethan Systeme mit vergrösserter Mischbarkeit bei abnehmender Temperatur sind. Weiter gibt es noch Systeme, welche je nach dem Temperaturgebiete, worin man sie untersucht, zu der einen oder der andern Gruppe gerechnet werden müssen, z. B. sek. Butylalkohol—Wasser[4]). Wärmezufuhr vergrössert die gegenseitige Löslichkeit zwischen ungefähr 60 und 150°, verkleinert aber dieselbe bei Temperaturen unter 60°. Nikotin—Wasser[5]) ist ebenfalls ein Beispiel dieses Falles und zeigt selbst zwei kritische Punkte — einen obern bei 210°, einen untern bei 60° —, so dass es ein allseitig begrenztes Gebiet für die heterogenen Flüssigkeiten besitzt. Schliesslich sind noch zwei Systeme zu erwähnen, bei welchen nur in einer Schicht die Löslichkeit bei fallender Temperatur zunimmt: Paraldehyd—Wasser[6]) und Äther—Wasser[7]). Das letztere ist noch in anderer Hinsicht merkwürdig; während unterhalb 70° die Ätherkonzentration in der Wasserschicht bei Erwärmung abnimmt, und in der andern Schicht der Wassergehalt sich vergrössert, nimmt oberhalb 70° in beiden Phasen die gegenseitige Löslichkeit zu.

Aus diesem Überblick ersehen wir, dass untere kritische Punkte bei vielen und sehr verschiedenen Stoffen auftreten, u. a. auch in Systemen, welche weder Wasser, noch Alkohol enthalten, und in welchen eine chemische Wirkung nicht gerade wahrscheinlich ist[8]).

---

[1]) Diese Zeitschr. **28**, 342 (1899).

[2]) Diese Zeitschr. **54**, 124 (1905).

[3]) Diese Zeitschr. **54**, 665 (1906) oder Dissertation, Amsterdam 1905.

[4]) Alexejew, loc. cit.

[5]) Hudson, Diese Zeitschr. **47**, 113 (1904). Die von Hudson angenommene Hydratbildung dünkt mir bis jetzt unbewiesen zu sein.

[6]) Kekulé und Zincke, Lieb. Ann. **162**, 145 (1872).

[7]) Klobbie, Diese Zeitschr. **24**, 617 (1898).

[8]) Vielfach wurde eins von beiden als notwendig oder günstig für das Auftreten eines untern kritischen Punktes betrachtet. Siehe van Laar, Ostwald.

Wenden wir uns nun der theoretischen Seite der Frage zu, so müssen wir aber, wie sich herausstellen wird, nicht zwei, sondern drei Klassen unterscheiden, wobei die obengenannten Fälle von variablem Einfluss der Temperatur ausser Acht gelassen werden.

a. Erste Klasse: die Mischbarkeit nimmt mit fallender Temperatur zu (Raumfigur 4).

In den Systemen dieser Klasse finden wir, solange kein fester Stoff sich ausscheidet, einen untern kritischen Punkt, wo die beiden Flüssigkeiten identisch werden ($L_1 = L_2$). Die px-Diagramme bei konstanter Temperatur haben verschiedene Formen, je nachdem die Temperatur ober- oder unterhalb des kritischen Punktes M' gewählt worden ist. Im ersten Fall haben sie die in Fig. 1 gezeichnete Gestalt; bei niedrigerer Temperatur nähern sich die Punkte L_1 und L_2, welche bei $T_{M'}$ zusammenfallen. Um das Diagramm gerade für diese Temperatur entwerfen zu können, müssen wir die van der Waalsschen Betrachtungen über die labilen und metastabilen Teile der Fig. 1 heranziehen. van der Waals hat bewiesen[1]), dass die Kurventeile $p_A G$ und $G p_B$ einerseits, $p_A L_1$ und $L_2 p_B$ anderseits keine selbständige Linien sind, sondern auf der in der Figur angegebenen Weise zusammenhängen, so dass es nur zwei wirklich verschiedene Kurven gibt. Während die Flüssigkeitslinie $p_A L_1 L_2 p_B$ ein Maximum und ein Minimum hat, zeigt die Dampfkurve $p_A G p_B$ zwei Umkehrpunkte, welche mit dem Maximum und Minimum korrespondieren und dieselben Drucke wie diese haben. Die zwischen ihnen gelegenen Kurvenstücke stellen labile, die sonstigen metastabile Zustände dar. Wenn jetzt die Punkte L_1 und L_2 bei Abkühlung zusammenrücken, so werden auch die zwischen ihnen gelegenen Kurventeile immer kleiner werden: zuletzt fallen Maximum und Minimum zusammen. Es ist klar, dass in dem Punkte, wo dieses stattfindet, und welcher die einzige dann existenzfähige, flüssige Phase repräsentiert, überdies noch der zwischen Maximum und Minimum sich befindende Wendepunkt mit den genannten zusammenfallen muss. Das heisst, analytisch gesagt: nicht nur $\left(\frac{dp}{dx}\right)_T = 0$, sondern auch $\left(\frac{d^2p}{dx^2}\right)_T = 0$. Also haben wir für die Temperatur des Punktes M' die px-Figur 5, welche in M' selbst einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente zeigt. Wir bemerken, dass gleichzeitig die Eigentümlichkeit der Dampfkurve verschwindet, und auch diese jetzt über ihre ganze Länge

[1]) Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, März 1905, S. 625.

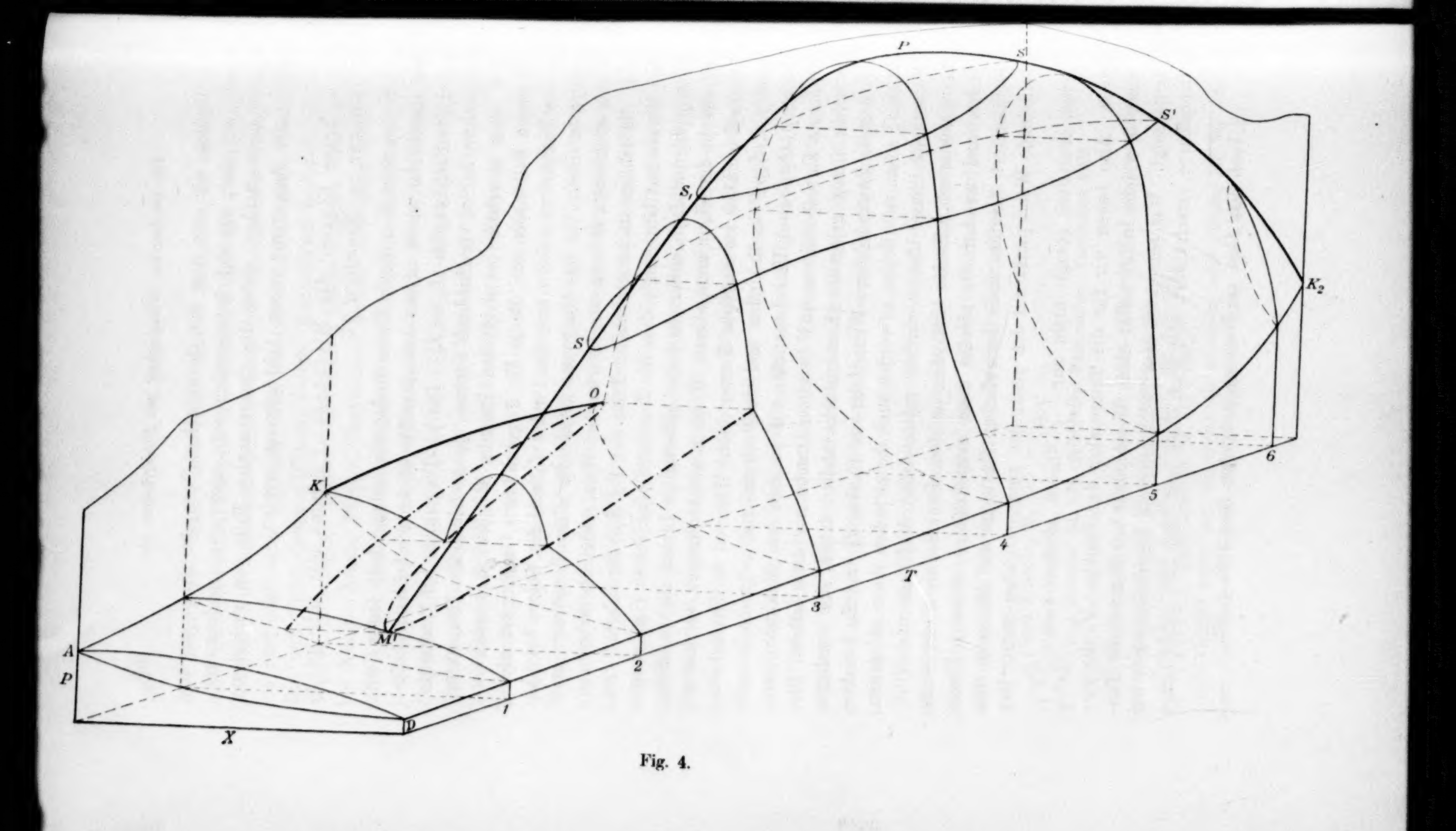


Fig. 4.

nur stabile Zustände darstellt. Wenn wir die Temperatur noch weiter erniedrigen, bekommen wir die gewöhnliche px-Figur für Flüssigkeit —Dampf, wie auch in der Raumfigur (im ersten Durchschnitt) angegeben worden ist.

Wie steht es aber bei Temperaturen, die nicht nur oberhalb M', sondern selbst über der kritischen Temperatur der Komponente A gelegen sind? Wie bekannt, gehen die gewöhnlichen px-Kurven für Flüssigkeit—Dampf in solchem Falle in eine kontinuierliche Kurve, eine sog. Schlinge, über, deren Maximum ein kritischer Punkt ist. Das gleiche wird auch in unserm Falle stattfinden, wenigstens in dem Gebiete, wo nur eine Flüssigkeit (L_1) mit ihrem Dampfe existieren kann. So ist in Fig. 7b K' der kritische Punkt ($L_1 = G$) bei der gewählten Temperatur. Nun bewegt sich aber der Dampf G bei zunehmender Temperatur nach grösserm B-Gehalt, also nach rechts, während die eine flüssige Schicht L_1 sich im Gegenteil nach links verschiebt; die unterm Druck p_D stehenden Phasen Dampf und Flüssigkeit nähern sich also, und der kritische Punkt wird

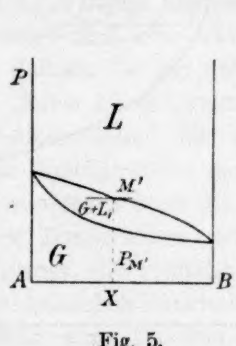


Fig. 5.

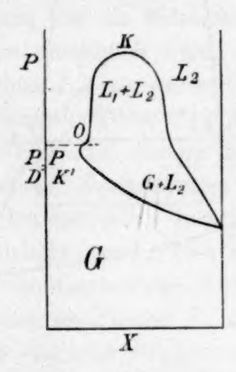


Fig. 6.

dem Dreiphasendrucke stets näher kommen. Endlich — bei der Temperatur T_0 — ist $p_{K'} = p_D$ geworden (Fig. 6), Dreiphasen- und kritischer Druck fallen zusammen: wir haben zwei identisch werdende Phasen (L_1 und G) in Gegenwart einer dritten (L_2), genau wie wir es oben im Punkte M' hatten, wo L_1 und L_2 in Gegenwart von Dampf identisch wurden. T_0 könnten wir die kritische Temperatur der einen flüssigen Schicht nennen. Auch für den Punkt O gelten die Beziehungen, welche für M angegeben wurden:

$$\left(\frac{dp}{dx}\right)_T = 0 \text{ und } \left(\frac{d^2p}{dx^2}\right)_T = 0.$$

O ist also ein Wendepunkt mit horizontaler Tangente, wie es wieder von van der Waals abgeleitet worden ist. Bei den Temperaturen nämlich, für welche Fig. 1 gilt, hat auch das heterogene Flüssigkeitsgebiet noch labile und metastabile Teile; es erweist sich als ein vollkommen begrenztes, und die Grenzlinie hat die in Fig. 7a abgebildete eigentümliche Gestalt, auf welche wir aber nicht eingehen wollen. Erhöht sich die Temperatur, so geht die Fig. 7a in Fig. 7b über;

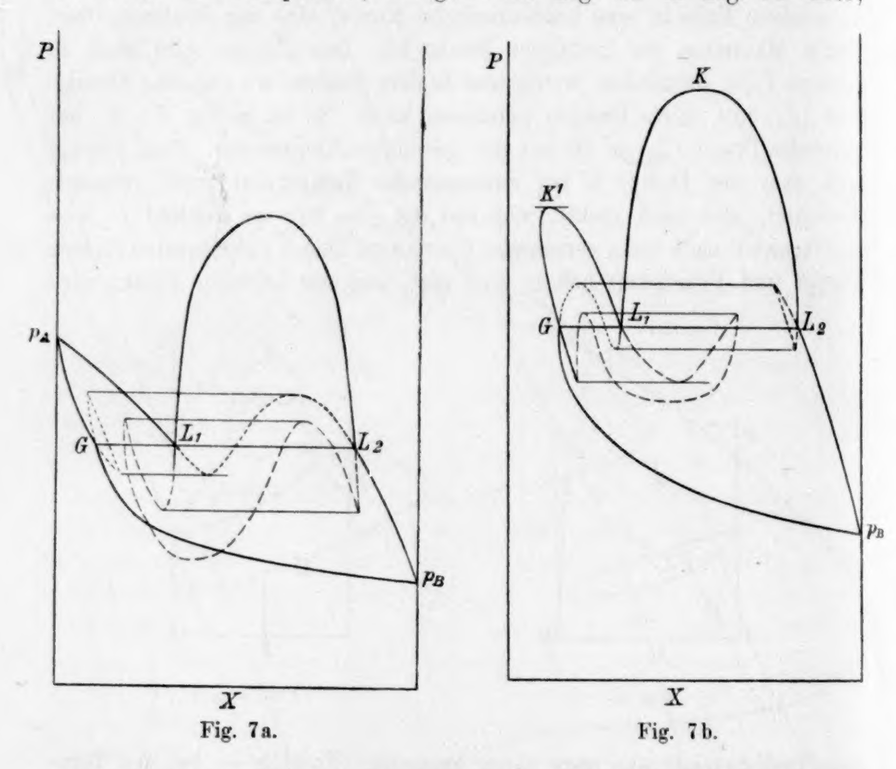


Fig. 7a. Fig. 7b.

d. h., jetzt wird $GK'L_1$ eine in sich selbst (durch labile Gebiete laufende) geschlossene Kurve sein, während $p_B G$ sich — auch wieder durch labile Teile hin — fortsetzt als $L_1 K L_2$, die Grenzkurve des heterogenen Flüssigkeitsgebietes, welche in gleicher Weise im Punkte L_2 in $L_2 p_B$ übergeht. Nun sind also die Grenzkurven für die Gebiete $L_2 + G$ und $L_2 + L_1$ zusammengefallen: $p_B G L_1 K L_2 p_B$ ist eine kontinuierliche Kurve, welche zwischen G und L_1 einen nichtstabilen Teil mit einem Maximum und Minimum aufweist und an der L_2-Seite ein damit korrespondierendes Stück mit zwei Umkehrpunkten. In gleicher Art wie beim Punkte M' wird man nun sofort einsehen, dass beim Zusammen-

rücken von G und L_1 das Maximum und Minimum und der Wendepunkt zusammenfallen müssen, und O (Fig. 6) also den genannten Bedingungen unterworfen ist.

Bei immer höher werdender Temperatur wird jetzt noch einige Zeit der Wendepunkt (aber nicht mit horizontaler Tangente) fortbestehen, um endlich, zugleich mit der eigentümlichen Gestalt des rechten Zweiges, zu verschwinden (Durchschnitte 3 bis 6 in der Raumfigur 4). Die Kurven haben also, von p_B anfangend, erst einen Teil, wo sie der gewöhnlichen Grenzkurve Flüssigkeit—Dampf ähnlich sind; danach aber fangen sie an steiler zu steigen und bekommen den Charakter einer Grenzkurve für zwei Flüssigkeiten. Allmählich verschwindet aber der anfangs schroffe Übergang, und die ganze Kurve nähert sich der gewöhnlichen Gestalt für eine (L, G)-Schlinge; nur mag diese im ganzen etwas steil laufen. Endlich (bei der kritischen Temperatur von B) schrumpft die Schlinge zum Punkte K_2 zusammen und verschwindet damit aus der Figur; d. h. oberhalb K_2 gibt es keine Heterogenität mehr. Wir sehen aus dieser Darstellung deutlich, wie die Flüssigkeit L_1 kontinuierlich in Dampf übergeht, so dass es unmöglich wird, oberhalb T_0 eine flüssige und eine Dampfphase (neben L_2) zu unterscheiden; wir werden deshalb für die mit L_2 koexistierende Phase den allgemeinen Namen „fluide Phase" gebrauchen. Da nun alle die px-Kurven von verschiedener Gestalt für die verschiedenen Temperaturen prinzipiell dieselben Gleichgewichte darstellen und kontinuierlich ineinander übergehen, so werden auch die kritischen Drucke, wenn man sie für verschiedene Temperaturen zeichnet, eine kontinuierliche Kurve bilden; anders gesagt, die kritische Kurve, welche im Punkte K_2 anfängt und dann die kritischen Punkte von Lösungen von sehr wenig A in flüssigem B darstellt, muss fliessend in die Kurve übergehen, welche die kritischen Drucke der beiden flüssigen Schichten verbindet. Diese letztere muss nach niedrigen Temperaturen zu fallen; wenn sowohl Druck- zu- wie Temperaturabnahme die Mischbarkeit vergrössern, muss bei niedrigerer Temperatur ein kleinerer Druck genügen, um die Mischung hervorzubringen.

Es ist wichtig an dieser Stelle hervorzuheben, dass im bisher behandelten Fall Druckerhöhung immer denselben Effekt haben muss und nie die Löslichkeit verkleinern kann, wie aus der van der Waalsschen Theorie folgt[1]). Es gibt also auch stets einen kritischen Punkt. In

[1]) Dies beruht auf der Regel, dass sich die Binodalkurve in den vx-Figuren bei steigender Temperatur zusammenziehen; vgl. Kuenen, Phil. Mag. (6) **6**, 653.

Fig. 8 findet man die pt-Darstellung dieser Punkte (Kurve K_2PM'). AK_1 und BK_2 sind die Dampfspannungskurven der reinen Komponenten, endend in den kritischen Punkten K_1 und K_2. K_1O ist die pt-Projektion der kritischen Kurve für die Flüssigkeit L_1 mit ihrem Dampfe, welche, in K_1 anfangend, wie schon auf Seite 12 gesagt wurde, in O enden muss. Wie ebenfalls schon bemerkt worden ist, ist der kritische Druck, sowohl in O als in M', dem Dreiphasendrucke gleich; O und M' gehören also zur Dreiphasenkurve, d. h. zur Kurve, welche die Änderung der Dampfspannung der zwei koexistierenden Schichten mit der Temperatur angibt[1]). Wir wollen solchen Punkten, wie M' und O, einen besondern Namen geben und sie „kritische Endpunkte" nennen.

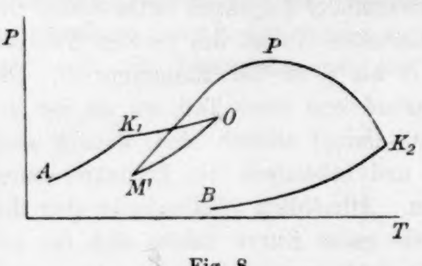


Fig. 8.

Ein kritischer Endpunkt in einem binären System ist also ein Punkt, wo zwei Phasen identisch werden in Gegenwart einer dritten. In der pt-Projektion erscheint ein solcher Punkt als der Schnittpunkt einer Dreiphasenkurve mit einer kritischen. Aus dieser allgemeinen Definition folgt unmittelbar, dass auch die Punkte, bei welchen Flüssigkeit und Dampf eine kritische Phase geben in Gegenwart eines festen Stoffes (also die von Smits entdeckten kritischen Punkte gesättigter Lösungen) zu den kritischen Endpunkten zu rechnen sind. Für alle kritischen Endpunkte gelten die Beziehungen:

$$\left(\frac{dp}{dx}\right)_T = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{d^2p}{dx^2}\right)_T = 0.$$

Diese Benennung ist eine absolute und hat deshalb einen grossen Vorteil vor dem Namen „unterer kritischer Punkt" für M'. Alle Punkte der Kurve $M'P$ sind ja untere kritische Punkte, und man würde daher immer den zugehörigen Druck oder die Zusammensetzung angeben müssen, um solch einen Punkt bestimmen zu können, gerade so, wie man es tun muss bei den gewöhnlichen kritischen Temperaturen ($G = L$) von binären Gemischen. Man sieht aus all dem Gesagten, dass es zwischen den beiden Arten kritischer Punkte $L = G$ und $L_1 = L_2$ keinen Unterschied gibt im Gegensatz zu der Meinung von Ostwald[2]), welcher behauptet, dass wir beim Punkte $L_1 = L_2$ eine Freiheit mehr

[1]) In der Raumfigur ist diese Linie durch - - - - dargestellt; ihre pt-Projektion ist $M'O$ (Fig. 8).

[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie 2^2, 671.

haben, als beim Punkte $L = G$; wir sollten nämlich die flüssigen Phasen in Gegenwart ihres Dampfes untersuchen können oder auch denselben wegpressen, und dann unter einem beliebigen Drucke die kritische Temperatur bestimmen können, was beim Punkte $L = G$ nicht möglich sein würde. Wir wissen aber jetzt, dass auch beim Punkte $L = G$ prinzipiell dasselbe getan werden kann; die dritte Phase, welche an- oder abwesend sein kann, ist dann aber eine feste oder zweite flüssige; in ihrer Gegenwart ist der kritische Punkt absolut bestimmt, in ihrer Abwesenheit gibt es eine Reihe kritischer Temperaturen bei verschiedenen Drucken. Der von Ostwald zwischen den Punkten $L_1 = L_2$ und $L = G$ gedachte Unterschied ist also in Wirklichkeit gerade der, welcher zwischen kritischem Punkte und kritischem Endpunkte besteht.

Man wählt nun aber bei Flüssigkeit—Dampf gewöhnlich die Konzentration als bestimmende Variable, während man bei Flüssigkeit—Flüssigkeit eher den Druck wählen wird. Es ist ja wahrscheinlich, dass die Zusammensetzung auf der Kurve $M'P$ sehr wenig variiert, und die Linie fast parallel zur pt-Fläche läuft (später auf dem Teile PK_2 ist das natürlich anders; die Kurve endet ja in K_2 für $x = 100\,\%\ B$).

Im Zusammenhang hiermit sei auf eine Eigentümlichkeit der Systeme dieser Klassen hingewiesen. Die eine kritische Kurve endet in O, die andere fängt in M' an; die Systeme mit zwischen O und M' gelegenen Konzentrationen können also keine kritischen Punkte haben[1]. Man sieht dieses leicht ein, wenn man einen Durchschnitt für konstantes x ($x_{M'} > x > x_0$) durch die Raumfigur legt. Dieser hat dann weder mit $K_1 O$, noch mit $M'K_2$ einen Schnittpunkt, so dass, wie hoch man Druck oder Temperatur auch steigern würde, man nie eine kritische Erscheinung beobachten würde. Wohl wird man auch hier eine einzige Phase als Endzustand bekommen, aber der Übergang ist allmählich, die Phase L_2 verschwindet langsam unter stetigem Zunehmen der Menge der fluiden Phase.

Jetzt mögen auch den tx-Durchschnitten für konstanten Druck (welche nicht zu verwechseln sind mit der tx-Projektion der Dreiphasenkurve) einige Worte gewidmet werden. Zwei solche habe ich in der Raumfigur angegeben. Bei den Drucken p_S und p_{S_1}, höher als p_0 (es wird angenommen, dass $p_0 > p_{K_1} > p_{K_2}$), findet man eine vollständig geschlossene Kurve, welche zwei kritische Punkte zeigt: die Minimumtemperatur S ist der untere kritische Punkt, das Maximum S' ist ein gewöhnlicher kritischer Punkt ($L = G$). Sie liegen bei verschiedener

---

[1]) Wenigstens keine realisierbaren oder stabilen.

Konzentration, so dass man nicht mit derselben Mischung die beiden kritischen Punkte beobachten kann[1]). Für fallende Drucke behalten die tx-Figuren denselben Charakter bei (nur verschiebt sich S nach niedriger Temperatur, S' nach höherer und nach grösserm B-Gehalt), bis man zu den Drucken von K_1 und K_2 gelangt. Unterhalb K_2 haben die Durchschnitte die Gestalt von Fig. 9, welche, wie zu erwarten, das Umgekehrte der px-Figur ist. Ich halte es für überflüssig, sie näher zu erläutern.

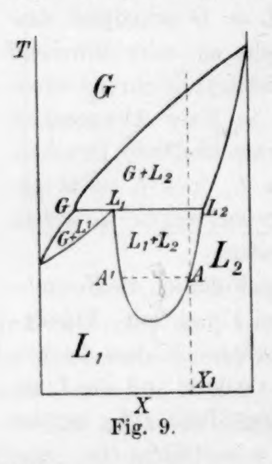


Fig. 9.

Es sei schliesslich erwähnt, dass sogenannte retrograde Erscheinungen bei hierhingehörigen Systemen in grossem Masse vorkommen werden, wie sofort aus den px, Durchschnitten 4 und 5 (Raumfigur), und den tx-Durchschnitten, SS' und S_1S_1' erhellt; die horizontalen und vertikalen Tangenten liegen weit auseinander. Im ganzen zwischen beiden gelegenen Konzentrationsgebiete haben wir bei Kompression oder Erhitzung erst nur die eine fluide Phase; dann scheidet sich die Flüssigkeit L_2 aus, nimmt in Quantität zu, erreicht eine Maximummenge und verschwindet zuletzt wieder ganz und gar. Der End- wie der Anfangszustand ist also eine fluide Phase.

Die in diese Klasse gehörenden Systeme sind schon aufgezählt worden; auch wurde schon bemerkt, dass fast immer nur die Gleichgewichte mit dem Dampfe, also die tx-Projektion der Dreiphasenkurve bestimmt wurden. Diese unterscheidet sich übrigens nicht stark von einem Durchschnitt bei konstantem Druck (natürlich nur insoweit der letzte unter T_0 läuft). Der beobachtete kritische Endpunkt war immer M', der sog. untere kritische Punkt. Den zweiten kritischen Endpunkt O habe ich am System o-$C_6H_4ClNO_2$ und CO_2 bestimmen können[2]); er liegt nur 3° oberhalb der kritischen Temperatur von CO_2 (31°) und bei einer Konzentration von 1% $C_6H_4ClNO_2$. Das heterogene Gebiet ist also sehr gross, und die Flüssigkeit L_1 ist fast reine CO_2. Auch bei CO_2 mit m-$C_6H_4ClNO_2$, $C_6H_3Cl_2NO_2$ (1,2,4 und 1,4,2) und o-$C_6H_4BrNO_2$

[1]) Diese Durchschnitte zeigen Ähnlichkeit mit der erwähnten, ebenfalls geschlossenen Kurve für Nikotin-Wasser. In Wirklichkeit ist aber die letztere eine ganz andere Linie, da in Hudsons Versuchen immer Dampf anwesend war, und also die Dreiphasenkurve bestimmt wurde.

[2]) Loc. cit.

konnte ich die kritische Temperatur der L_1-Schicht bestimmen; sie erhebt sich ebenfalls nur wenig über 31°, und die Konzentration ist dann auch sehr gering.

Von den Systemen aus Äthan und Alkoholen, welche Beispiele dieser Klasse sind, sind nur die kritischen Kurven und die pt-Projektion der Dreiphasenkurve bekannt. Kuenen hat diese bestimmt und eine Figur bekommen, welche mit Fig. 8 genau übereinstimmt. Es ist erwähnenswert, dass der Teil $M'P$ der kritischen Kurve nicht so steil läuft, als wir es im folgenden oft finden werden: die Druckzunahme auf $M'P$ beträgt bei C_2H_6—C_3H_7OH und C_4H_9OH ungefähr $1^1/_4$ Atmosphären pro Grad (oder umgekehrt, die Temperatur nimmt um 0·7 bis 0·8° pro Atm. zu). Wahrscheinlich ist dies aus der Nähe von M' und K_1 zu erklären (M' liegt bei 38·7, resp. 38·1°, K_1 bei 32·1°); es ist ja eine bekannte Tatsache, dass ein Dampf in der Nähe des kritischen Punktes stark zusammendrückbar ist.

b. Zweite Klasse: Die Mischbarkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Die beiden Flüssigkeiten werden identisch.

Der gleich ins Auge fallende Unterschied zwischen Systemen der zweiten und der ersten Klasse ist wohl, dass jetzt die Dreiphasenkurve nur einen kritischen Endpunkt hat. Mit fallender Temperatur nimmt ja der Unterschied zwischen den Phasen immer zu, und es kann somit nie einen kritischen Endpunkt geben[1]). Im Gegenteil, das heterogene Flüssigkeitsgebiet breitet sich so weit aus, bis es durch die Abscheidung einer festen Phase abgeschlossen wird. Da wir aber dieses im folgenden Kapitel näher besprechen werden, habe ich mich hier nur mit dem Ende der Dreiphasenkurve bei höherer Temperatur zu befassen. Dieses besteht stets in einem kritischen Endpunkt, aber nicht immer werden dieselben zwei Phasen identisch. Wir nehmen zuerst an, dass $L_1 = L_2$ wird, dass es also einen sog. obern kritischen Punkt gibt. Eine Raumfigur habe ich für diesen Fall (den einfachsten) nicht entworfen; die pt-Projektion wird uns genügen, um den Sachverhalt klarzulegen (Fig. 10). CM ist die Dampfspannungskurve der beiden koexistierenden Flüssigkeiten, welche in M identisch werden. Oberhalb M besteht nur eine Flüssigkeit mit ihrem Dampfe, und die Figur bietet also nichts Besonderes. Diese zwei Phasen haben, wie gewöhnlich, eine kritische Temperatur, welche auf der Linie K_1K_2 zu finden ist, die die kritischen Punkte der Komponenten verbindet. M selber ist nun augenscheinlich

[1]) Es sei wiederholt, dass wir Fälle von Umkehrung des Temperatureinflusses ausschliessen.

wieder ein kritischer Endpunkt (weil zwei Phasen in Gegenwart einer dritten identisch werden), und so haben wir zu erwarten, dass auch eine kritische Linie von M ausgehen muss. In der Tat ist dem so: pressen wir nämlich den über den Flüssigkeiten sich befindenden Dampf (unter T_M natürlich) weg und erhöhen den Druck stets mehr, so werden wir endlich die beiden Schichten in eine übergehen sehen und also einen kritischen Punkt[1]) erreichen (D z. B.); derselbe verschiebt sich mit der Temperatur, aber sehr wenig, wie in der Kurve MD zum Ausdruck kommt.

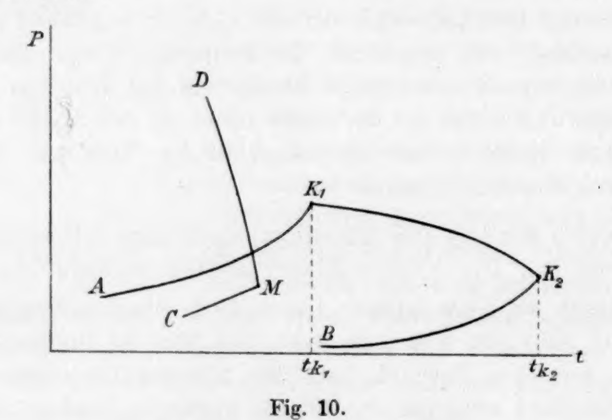


Fig. 10.

Die px-Figuren sind vollkommen dieselben wie im vorigen Falle (Fig. 1 und 5), nur hat sich ihre Aufeinanderfolge geändert: Fig. 5 (für die Temperatur des Punktes M) würde jetzt eben für die höchste Temperatur gelten, wobei zwei Flüssigkeiten bestehen können. Oberhalb M wird sich noch einige Zeit eine Besonderheit im Laufe des Flüssigkeitszweiges zeigen: dieser behält nämlich einen fast horizontalen Teil in dem Konzentrationsgebiete, wo bei niedriger Temperatur Entmischung auftritt; der Wendepunkt (in Fig. 5 M') bleibt fortbestehen, aber nicht mehr mit horizontaler Tangente. Dieses ist hier speziell betont worden, weil Konowalow[2]) diese Gestalt experimentell an den Systemen: Anilin—Amylen, Nitrobenzol—Pentan und Pentan—Dichloressigsäure verifiziert hat. Beim erstgenannten Paare z. B. unterscheiden sich bei einer Temperatur von etwa 10° über M die Dampfdrucke von Gemischen mit 28, resp. 50 Mol-% Anilin um nicht mehr als 1%[3]).

[1]) Unter der Bedingung, dass das Volumen richtig gewählt ist. Sonst verschwindet wohl eine der Phasen, aber allmählich und nicht unter kritischen Erscheinungen. [2]) Drud. Ann. **10**, 360 und **12**, 1160 (1903).

[3]) Der stark ausgeprägte Charakter der Erscheinung hängt mit der Flachheit

Systeme, welche, wie im vorigen Falle möglich war, keine kritische Temperatur aufweisen, können in der jetzt besprochenen Klasse nicht vorkommen, wie sogleich aus dem Dasein der Kurve $K_1 K_2$ folgt, welche sich ja über die ganze Breite der Figur erstreckt. Doch gibt es bezüglich der kritischen Temperaturen eine andere Besonderheit; Systeme mit zwei kritischen Temperaturen. Alle die Flächen, für konstantes x durch die Figur gelegt, welche MD schneiden, liefern einen kritischen Punkt auf MD und einen auf $K_1 K_2$. Im erstern — bei niedriger Temperatur — wird $L_1 = L_2$, im zweiten — bei höherer Temperatur — $L = G$. Die tx-Durchschnitte bieten nichts Erwähnenswertes.

Zu bemerken ist weiter, dass die kritische Kurve MD auch nach rechts laufen kann; dass also die Mischungstemperatur durch Druckzunahme erhöht werden kann. Dieses ist natürlich dann der Fall, wenn der Druck der Mischung entgegenwirkt, d. h. in dem von der Fig. 2 dargestellten Fall. Eine neue Form der px-Figuren wird dann angetroffen bei Temperaturen über M (Fig. 11). Die Kondensation von Dampf zu Flüssigkeit findet ganz ungestört statt; nachdem aber das ganze System zu einer flüssigen Phase geworden ist, trennt es sich bei höherm Druck in zwei Schichten (welche also jetzt nicht zugleich mit ihrem Dampfe koexistieren können). Würden sich diese bei grosser Druckzunahme zuletzt doch wieder mischen, dann würde sich auch MD wieder umbiegen.

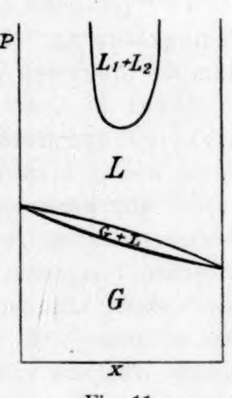


Fig. 11.

In diese Klasse gehören, wie schon erwähnt, die meisten von Alexejew und Rothmund untersuchten Stoffpaare, denen noch die von Guertler studierten[1]) Metalloxyd—Borsäuremischungen zuzufügen sind. Alle liessen die Dampfphase ganz ausser Acht und bestimmten die tx-Projektion der Dreiphasenkurve, insofern sie sich auf Flüssigkeiten bezieht. Die Dampfphase ist von Konowalow (siehe Seite 274) betrachtet und auch von Schreinemakers in den Systemen: Phenol—Wasser und Anilin—Wasser untersucht worden[2]). In ersterm haben die px-Kurven eine Eigentümlichkeit: ein Maximum ausserhalb des Entmischungsgebietes; für $t = 56{\cdot}3^0$ liegt der Maximumdampfdruck bei

der tx-Projektion der Dreiphasenkurve dieses Systems zusammen; anders gesagt: mit dem — gleich unter M — schnell wachsenden Betrag der Entmischung.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **40,** 225 (1904).

[2]) Dieses System hat einen Maximumdreiphasendruck (Fig. 3).

5·5 % Phenol, während L_2 bei 60 %, L_1 bei 14·5 % und der Dampf über den Schichten bei 7·8 % Phenol liegt. Das System gehört weiter zu den wenigen, in welchen wir etwas über die Kurve *MD* wissen; van der Lee[1]) hat nämlich gefunden, dass dieselbe nach rechts läuft; der sog. obere kritische Punkt erhöht sich um 0·004° pro Atmosphäre. Kuenen[2]) fand bei Pentan oder Hexan mit Methylalkohol denselben Lauf (Entmischung durch Druckerhöhung), bei Propan und Methylalkohol dagegen den in Fig. 10 gezeichneten. Der Einfluss des Druckes[3]) erwies sich von derselben Grössenordnung wie der auf den Schmelzpunkt; welcher ja nach Tammanns Angaben den durchschnittlichen Wert von 0·02—0·04° pro Atmosphäre erreicht, während Kuenen 0·025—0·04° fand.

c. Dritte Klasse: Die Mischbarkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Eine der flüssigen Phasen wird mit dem Dampfe identisch (Raumfigur 12).

Schon im Jahre 1899 hat Kuenen darauf hingewiesen, dass Alexejew und Rothmund einen dritten möglichen Typus übersehen haben, wie noch später ebenfalls von Ostwald[4]) und Findlay[5]) getan wurde; alle waren der Meinung, dass, weil alle Gase unter sich vollkommen mischbar sind, dasselbe mit Flüssigkeiten in der Nähe ihrer kritischen Temperatur der Fall sein müsste, und dass es also immer einen obern kritischen Punkt geben müsste. Kuenen zeigte aber, dass es ebenso wohl möglich ist, dass eine der Flüssigkeiten mit dem Dampfe identisch wird, wie es z. B. im System Äthan—Methylalkohol stattfindet. Wir bemerken sogleich, dass wir hier einen kritischen Endpunkt haben, der dem Punkte 0 der ersten Klasse vollkommen ähnlich ist. Da die Verhältnisse bei niedriger Temperatur genau dieselben sind wie in der vorigen Klasse, kann auch jetzt kein zweiter kritischer Endpunkt auftreten. Ich hatte nun auch für diesen Typus wie für den ersten eine Raumfigur entworfen, als van Laar[6]), von denselben Prinzipien ausgehend, eine *ptx*-Darstellung des besprochenen Falles publizierte. Der Vollständigkeit wegen habe ich seine Figur hier abdrucken lassen; aber ich will nicht tief in die Besonderheiten dieses

---

[1]) Loc. cit. [2]) Phil. Mag. loc. sit.

[3]) Kowalski (Compt. rend. **119**, 512. 1894) führte noch ein qualitatives Experiment aus mit Isobutylalkohol—Wasser, welches er durch hohen Druck nicht zur Mischung bringen konnte.

[4]) Lehrbuch der allgem. Chemie 2^2, 669.

[5]) The phase rule p. 100.

[6]) Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, März 1905, S. 660.

Falles eindringen, um so mehr, da man nach dem, was über die erste Klasse gesagt wurde, sich selber mit wenig Mühe alles herleiten kann. Die px-Diagramme sind genau dieselben, wie in der Raumfigur 1; die pt-Kurven dagegen weichen beträchtlich ab (Fig. 13), wenigstens was die bei K_2 anfangende kritische Kurve anbelangt. An der Seite der flüchtigern Komponente haben wir denselben Verlauf wie in Fig. 8;

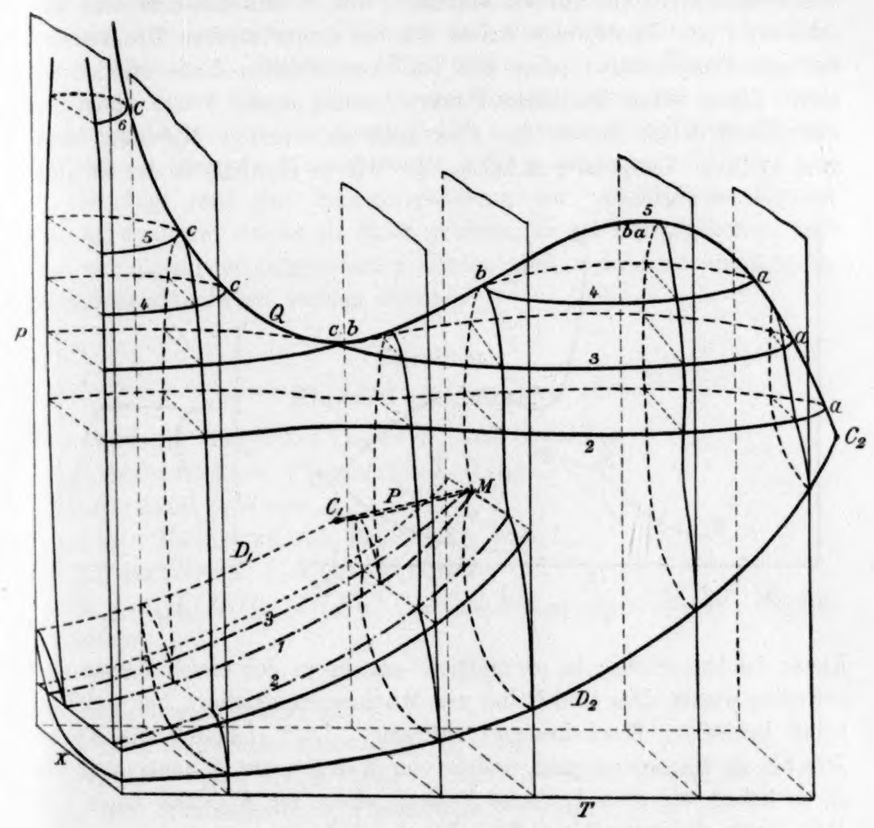


Fig. 12.

K_1O ist die kritische Kurve, O der kritische Endpunkt, wo L_1 und G identisch werden. Von K_2 aus fängt wieder die kritische Kurve ($L_2 = G$) an, aber bei niedrigern Temperaturen geht sie fliessend in die kritische Kurve ($L_2 = L_1$) über, in ähnlicher Weise, wie für die erste Klasse erläutert worden ist, und wie in der van Laarschen Raumfigur deutlich zutage tritt. Da aber das Entmischungsgebiet sich bei Abkühlung ausbreitet, wird die ($L_2 = L_1$)-Kurve nach höhern Drucken laufen müssen (PD) und also keinen Schnittpunkt mit CO

haben. Sie hat deshalb auch keinen kritischen Endpunkt; sie kann aber, wie es in der zweiten Klasse auch der Fall war, sowohl nach niedrigern, als nach höhern Temperaturen gehen, d. h. sie kann auch nach rechts laufen.

Die tx-Diagramme sind in der Raumfigur 12 leicht zu sehen; man wird bemerken, dass sie bei hohem Drucke (Durchschnitte 3 und 4) aus zwei getrennten Kurven bestehen, von denen die eine eine geschlossene ist. Demzufolge haben wir bei einem solchen Drucke drei kritische Temperaturen (aber alle bei verschiedenen Konzentrationen), einen sogen. obern kritischen Punkt c, einen untern b und einen gewöhnlichen a (für $L_2 = G$). Aber auch eine einzige Mischung kann zwei kritische Temperaturen haben, wie wir es ebenfalls in der zweiten

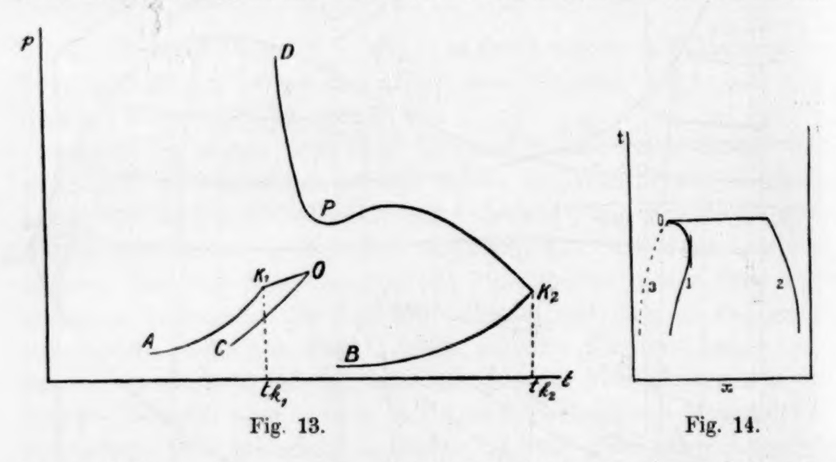


Fig. 13. Fig. 14.

Klasse fanden; ebenso ist es möglich, wie es in der ersten Klasse angetroffen wurde, dass eine Reihe von Mischungen existiert, bei welchen keine kritischen Erscheinungen auftreten. Läuft nämlich die Kurve PD bis zu Konzentrationen, welche der Komponente A näher sind als O, so haben wir zwei kritische Punkte: einen auf K_1O und einen auf PD; wenn dagegen PD sich nicht soweit fortsetzen würde, so würden einige Systeme, deren Gehalt an B grösser als der von O, aber kleiner als der von P sein müsste, keinen kritischen Punkt aufweisen.

Es sei mir noch eine Bemerkung über die Dreiphasenkurve gestattet: wenn der Dreiphasendruck kein Maximum ist, und also die Dampfzusammensetzung nicht zwischen denen der beiden flüssigen Schichten liegt, muss es notwendig eine Richtungsänderung in der tx-Projektion geben (Fig. 14). Bedenkt man, dass L_1 und G identisch werden, dass also die Dampflinie 3 mit der Flüssigkeitslinie 1 zusam-

menfliesst, so sieht man ein, dass die Kurve 1 eine vertikale Tangente haben und nachher umbiegen muss. Dann werden die Kurven 1 und 2 auseinandergehen, und wir bekommen den ersten Typus. Solch ein Übertritt eines Systems von der dritten in die erste Klasse muss auftreten im System $C_2H_6 - CH_3OH$, von welchem Kuenen zeigte, dass der Dreiphasendruck kleiner ist als der Dampfdruck von C_2H_6, und in dem deshalb die Kurve 3 links von der Kurve 1 liegt. Die Konzentrationen der verschiedenen Phasen sind aber nicht bestimmt worden; nur p_D und die pt-Projektion (Fig. 13) sind bekannt. Überhaupt sind bisher von dieser Klasse die wenigsten Beispiele gefunden worden; nur die Systeme Äther—Wasser, oberhalb 70°, und vermutlich Äthan—Wasser und Schwefeldioxyd—Wasser werden hierher gehören.

Es folgt jetzt eine Zusammenstellung der verschiedenen Klassen und der Systeme, welche zu ihnen gehören; es sei hervorgehoben, dass hier nur diejenigen aufgenommen worden sind, welche mit genügender Sicherheit klassifiziert werden konnten.

Übersicht.

Klasse I (Raumfigur 4).

Zwei kritische Endpunkte ($L_1 = L_2$ und $G = L_1$).

p_D Maximumdruck, Phasenfolge $L_1\,G\,L_2$:
Triäthylamin + Wasser.
p_D kein Maximumdruck, Phasenfolge $G\,L_1\,L_2$:
$C_2H_6 + C_2H_5OH$, C_3H_7OH, C_4H_9OH;
$CO_2 + C_6H_4ClNO_2$, $C_6H_3Cl_2NO_2$, $C_6H_5NO_2$, $o\text{-}NO_2C_6H_4OH$, Thymol, Urethan.

Klasse II (Fig. 10).

Ein kritischer Endpunkt ($L_1 = L_2$).

p_D Maximumdruck, Phasenfolge $L_1\,G\,L_2$:
$CH_3OH + C_3H_8$, C_5H_{12}, C_6H_{14}; $C_6H_5NH_2 + H_2O$, $i\text{-}C_4H_9OH + H_2O$;
p_D kein Maximumdruck, Phasenfolge $G\,L_1\,L_2$:
$H_2O + C_6H_5OH$; Schwefel + Toluol, Xylol; $C_5H_{10} + C_6H_5NH_2$;
$C_5H_{12} + CHCl_2COOH$, $C_6H_5NO_2$.

Klasse III (Raumfigur 12).

Ein kritischer Endpunkt ($G = L_1$).

p_D Maximumdruck, Phasenfolge $L_1\,G\,L_2$:
Äther + Wasser;
p_D kein Maximumdruck, Phasenfolge $G\,L_1\,L_2$:
Äthan + Methylalkohol.

Im Anschluss hieran ist zu betonen, dass die beiden zur zweiten Klasse gehörenden Systeme: Amylen mit Anilin und Pentan mit Nitrobenzol, eine Ausnahme von der Lehfeldtschen Regel[1]), dass nur anomale, associierte Stoffe beschränkte Löslichkeit zeigen, zu sein scheinen. Nach den Untersuchungen Ramsay und Shields'[2]) haben nämlich diese Substanzen alle das einfache Molekulargewicht. Die Ramsayschen Versuche mögen vielleicht im allgemeinen nicht genügen, um das Associiertsein eines Stoffes zu beweisen; dass eine Substanz, wenn sie die gewöhnliche Oberflächenenergiekonstante zeigt, nicht anomal sein kann, scheint ausser Zweifel.

Gleichgewichte mit festen Phasen.

Historisches.

Nachdem wir nun also die Gleichgewichte, welche zwischen zwei flüssigen und einer dampfförmigen Phase möglich sind, kennen gelernt haben, sind wir imstande, die Verhältnisse, wenn auch eine feste Phase auftritt, auseinander zu setzen. Wir werden uns aber, wie schon gesagt, auf den Fall beschränken, dass eine der Komponenten die feste Phase ist, und schliessen also das Auftreten von Verbindungen und Mischkristallen aus. Beispiele solcher Fälle sind schon von Alexejew gefunden worden, nämlich: Wasser—Benzoesäure und Wasser—Phenol[3]). Später sind noch hinzugekommen: p-Toluidin—Wasser[4]), Resorcin—Benzol[5]), Bernsteinsäurenitril—Wasser[6]), während auch bei binären Metallegierungen (wie Bi — Zn) Entmischung der geschmolzenen Masse neben einer festen Phase vielfach angetroffen worden ist. Alle diese Untersuchungen blieben aber beschränkt auf die Bestimmung des Einflusses der Temperatur auf die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeiten, bis die feste Phase auftrat, und dazu noch ausschliesslich unterm Druck der Atmosphäre. Die graphische Darstellung aller dieser Resultate musste also in einer tx-Figur stattfinden, welche wir jetzt besprechen werden (Fig. 15). Ich habe, wie man sieht, angenommen, dass wir ein System der zweiten Klasse haben, und die Komponente B sich als fester Stoff abscheidet. (Meistenfalls wird es ja die Komponente

[1]) Loc. cit.

[2]) Diese Zeitschr. **12**, 433 (1893).

[3]) Auch Lehfeldt (loc. cit.) hat in diesem System die feste Phase berücksichtigt.

[4]) Walker, Diese Zeitschr. **5**, 190 (1892).

[5]) Rothmund, loc. cit.

[6]) Schreinemakers, Diese Zeitschr. **23**, 418 (1897).

mit dem höchsten Schmelzpunkt sein, welche sich zuerst abscheidet; wir nehmen dieses im folgenden immer an.) In B fängt jetzt die Schmelzkurve an, welche die neben festem B bei fallender Temperatur bestehende Flüssigkeit (L_2) angibt; hat diese endlich die Konzentration x_{Q_2} erreicht, so scheidet sich aus ihr eine zweite Flüssigkeit ab, und wir haben drei Phasen beisammen: B, L_2, L_1. Solange diese Umwandlung von der Flüssigkeit L_2 dauert, bleibt die Temperatur konstant. Ist aber alles L_2 in L_1 und festes B umgewandelt, dann wird das System wieder univariant (weil der Druck konstant ist), und festes B besteht bei fallenden Temperaturen neben einer Reihe Flüssigkeiten (L_1), welche von der Kurve $Q_1 E$ angegeben werden. Diese letzte schneidet in E die Schmelzkurve der Komponente A, und unterhalb E, des eutektischen Punktes, koexistieren nur feste Phasen.

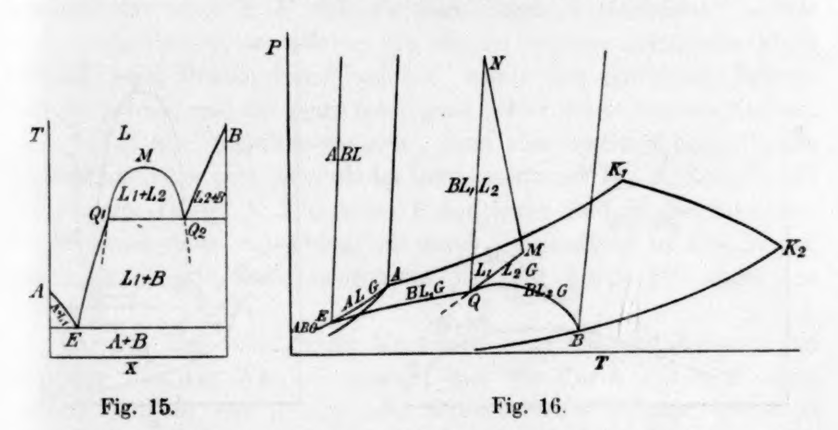


Fig. 15. Fig. 16.

Berücksichtigen wir nun auch den Einfluss des Druckes, so erhellt, dass noch vielmehr Gleichgewichte möglich sind, wie schon von Bakhuis Roozeboom im Jahre 1889 gezeigt wurde[1]). Man denke sich nur die in Fig. 15 gezeichneten Gleichgewichte statt bei einem konstanten Drucke bei dem variablen Drucke der koexistierenden Dämpfe bestimmt, und es ist klar, dass dann unter T_Q die drei Phasen $B L_1 G$, und über T_Q entweder $G L_1 L_2$ oder $G L_2 B$ im Gleichgewicht sein würden. Da drei Phasen in einem binären System ein univariantes Gleichgewicht bilden, so werden sie bei einer Reihe von Temperaturen und Drucken koexistieren können, und es müssen also in einer pt-Darstellung vom Punkte Q drei Kurven ausgehen: für $B L_1 G$, $L_1 L_2 G$ und $B L_2 G$. Q ist nun ein Quadrupelpunkt geworden, wo die vier Phasen

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **8**, 257.

B, L_2, L_1 und G beisammen sind. Daher muss es noch eine vierte Kurve geben, welche in Q anfängt, und zwar die, welche die Temperaturen und Drucke angibt, bei denen festes B mit den beiden Flüssigkeiten koexistiert. Diese Linie, welche wegen der kleinen Volumenänderung bei der Umwandlung: festes $B + L_1 \rightarrow L_2$ jedenfalls sehr steil laufen wird, kann sowohl nach rechts (Fig. 16), als nach links (Fig. 16a) steigen. Bis jetzt ist kein Beispiel einer solchen Linie experimentell untersucht worden, wohl aber hat Bakhuis Roozeboom ähnliche Linien studiert bei den Hydraten von SO_2, HCl und HBr, bei denen er $\frac{dT}{dp} = 0{\cdot}02^0$ pro Atm. fand[1]); da aber diese Kurven die Gleichgewichte einer festen Verbindung mit zwei flüssigen Schichten darstellen, so ist ihre Betrachtung hier nicht am Platze.

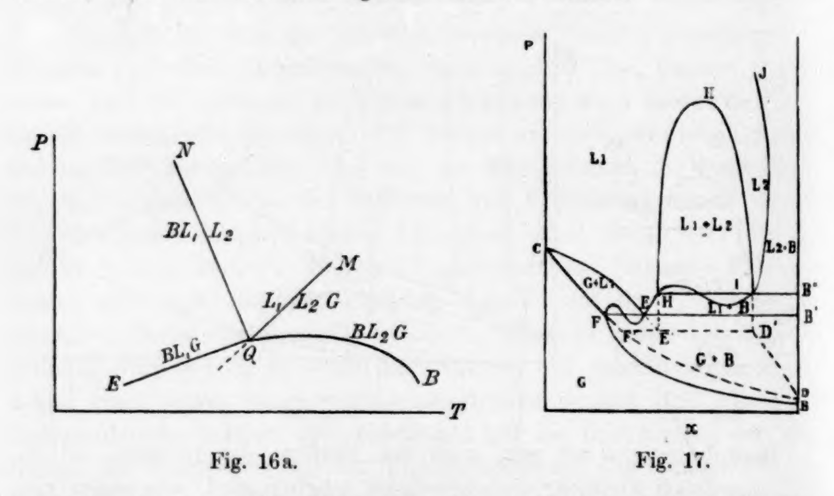


Fig. 16a. Fig. 17.

Hiermit ist der Überblick über das auf diesem Gebiet schon Bekannte vollendet, woraus man sieht, dass die px-Figuren und die gesamte räumliche Darstellung noch zu entwerfen sind, und dass ebenfalls noch die interessante Frage, welche Gleichgewichte zwischen den festen und den flüssigen Phasen im kritischen Gebiete der letztern möglich sind, ihrer Beantwortung harrt. Diese Lücken auszufüllen, ist der Zweck der folgenden Betrachtungen. Es sei noch bemerkt, dass ich im Interesse der Deutlichkeit nicht dieselbe Folge als im vorigen beibehalten, sondern mit den Systemen der zweiten Klasse anfangen werde.

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Pas 3 (1884).

px-Diagramme für den Fall, dass die fluiden Phasen den zweiten Typus zeigen.

a. Die Kurve (BL_1L_2) läuft nach links.

Die tx- und pt-Figuren für diesen Fall sind die Fig. 15 und Fig. 16a, wobei zu bemerken ist, dass die Fig. 16a in derselben Weise wie Fig. 16 zu vollenden ist. Wie man in Fig. 16a sieht, gibt es bei einer Temperatur, ein wenig unter T_Q, zwei Dreiphasendrucke, einen niedrigern, bei dem BL_1G, und einen höhern, bei dem BL_1L_2 im Gleichgewicht sind. Wir finden diese in der px-Figur 17 wieder, $p_{B'}$ und $p_{B''}$, wollen aber zuerst auf die gewöhnlichen Kurven für die Kondensation des Dampfes CF und CE hinweisen; innerhalb welchen die Flüssigkeit L_1 mit ihrem Dampfe koexistiert. Nur diese Teile der sonst bis zu der B-Achse fortlaufenden Kurven stellen jetzt stabile Zustände dar, weil in E sich die feste Phase B abscheidet. Würde dieses unterbleiben, so würden wir die im vorigen behandelte Figur erhalten: beim Drucke von F' oder E' würde sich eine zweite Flüssigkeit abscheiden, und das ganze heterogene Gebiet würde von den Kurven: $CF'DD'KE'C$ umschlossen sein. Jetzt aber bestehen beim Drucke p_E, welcher höher sein muss als der Dreiphasendruck ($p_{E'}$ für L_1L_2G), die drei Phasen: Dampf F, Flüssigkeit E und fester Stoff B. Bei fallendem Druck verschwindet alle Flüssigkeit durch Umwandlung in $B +$ Dampf, dessen Druck und Zusammensetzung von der Kurve FB angegeben werden[1]).

Für den Fall vollständiger Mischbarkeit im flüssigen Zustande hat nun aber van der Waals[2]) gezeigt, dass die Kurve FB in F nicht aufhört, sondern nur in ein nicht stabiles Gebiet gelangt. Sie setzt sich in ähnlicher Weise wie eine Isotherme fort, hat ein Maximum und ein Minimum und verlässt das metastabile Gebiet in E. Metastabil sind nämlich die Zustände, wo der Druck steigend ist, labil dagegen die innerhalb der Maximum- und Minimumpunkte gelegenen. Oberhalb des Druckes p_E koexistiert also festes B mit einer flüssigen Phase, deren Zusammensetzung auf der Kurve EH zu finden ist. Und diese Kurve ist analytisch dieselbe wie die, welche die mit B im Gleichgewichte sich befindenden Dämpfe darstellt. Es kann nun keinem Zweifel unterliegen, dass im Falle, mit dem wir uns jetzt beschäftigen, genau dasselbe eintritt, und die Erscheinung sich noch einmal wiederholt. Die (BL_1)-Kurve, von E ausgehend, wird in H die Grenzkurve des (L_1L_2)-

[1]) FB liegt über ihrer ganzen Länge unter $F'D$ (Dämpfe über übersättigten Flüssigkeiten).

[2]) Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Oktober 1903, S. 439.

Gebietes schneiden, und bei dem Drucke p_H finden wir also nochmals drei Phasen beisammen, die beiden Flüssigkeiten H und I und den festen Stoff B'' (d. h. festes B unter dem Drucke p_H). Bei diesem Drucke wird also das Gebiet festes $B + L_1$ abgeschlossen, so dass es zwischen den Drucken p_E und p_H begrenzt ist. Es findet nun bei p_H die Umwandlung $L_1 + B \rightarrow L_2$ statt, und es ist daher nur die Frage, welche der beiden Phasen L_1 oder B am ersten verschwindet. Je nachdem werden $L_2 + B$ oder $L_1 + L_2$ übrig bleiben[1]); bei höhern Drucken finden wir also noch zwei heterogene Gebiete. Das erste wird von der Kurve HKI begrenzt, wo K der kritische Punkt ist, so dass oberhalb K nur noch eine flüssige Phase besteht. Das Gebiet $L_2 + B$ aber breitet sich von der B-Achse bis zu der Kurve IJ aus, welche die Drucke und Konzentrationen der Flüssigkeit L_2 angibt, welche mit festem B koexistiert. Auch diese Kurve ist aber ein Teil der einzigen Kurve, welche alle die Gleichgewichte von festem B mit irgendeiner fluiden Phase darstellt: sie ist die Fortsetzung von EH, der (BL_1)-Kurve. Zwischen H und I findet sich wieder ein Maximum und Minimum, ein labile Zustände angebender Teil und zwei Stücke, welche metastabile Gleichgewichte darstellen. Ich werde jetzt die Aufeinanderfolge der verschiedenen Zustände beschreiben, wenn wir Mischungen verschiedener Konzentration zusammenpressen, wie sie sich aus der Figur ablesen lässt.

Wenn x etwas grösser ist als x_I, hat man:

$$G \rightarrow B + G \rightarrow B + G + L_1 \rightarrow B + L_1 \rightarrow B + L_1 + L_2 \rightarrow B + L_2 \rightarrow L_2 \rightarrow B + L_2\text{[2])};$$

wenn $x_I > x > x_H$:

$$G \rightarrow B + G \rightarrow B + G + L_1 \rightarrow B + L_1 \rightarrow B + L_1 + L_2 \rightarrow L_1 + L_2 \rightarrow L$$

wenn $x_H > x > x_E$:

$$G \rightarrow B + G \rightarrow B + G + L_1 \rightarrow B + L_1 \rightarrow L_1;$$

wenn $x_E > x > x_F$:

$$G \rightarrow B + G \rightarrow B + G + L_1 \rightarrow G + L_1 \rightarrow L_1.$$

Bevor wir nun dazu übergehen, die px-Darstellungen für höhere und niedrigere Temperaturen zu entwickeln, wird es notwendig sein, uns einige Augenblicke der Volumenkonzentrationsdarstellung zuzuwenden. Wir gehen dabei aus von der van der Waalsschen Betrachtungsweise und denken uns also die freie Energie aller denkbaren Gemische

[1]) Wenn die Totalzusammensetzung des Systems gerade x_I wäre, würden beide Phasen L_1 und B zu gleicher Zeit verschwinden, und also L_2 allein übrig bleiben.

[2]) Hier finden wir also einen Fall von retrograder Erstarrung.

— bei einer konstanten Temperatur — als Funktion von Volumen und Konzentration dargestellt; dieses liefert uns die sog. ψ-Fläche. Um jetzt die fluiden Phasen finden zu können, welche mit festem B koexistieren, müssen wir gleichzeitig über der genannten ψ-Fläche und über der ψ-Kurve der festen Phase B ($\psi = F(v)$) eine Doppelberührungsebene abrollen lassen. Die so gefundenen, zueinander gehörenden Punkte auf der ψ-Kurve für B und der ψ-Fläche für die fluiden Phasen geben dann Phasen an, für welche die Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sind, so dass die Berührungskurve von der rollenden Ebene und der ψ-Fläche die mit der festen Phase koexistierenden fluiden Phasen darstellt. Weil nun aber die Zusammendrückbarkeit der festen Phase wohl ausser Acht gelassen werden darf, können wir die feste Phase B unter allen Umständen statt durch eine Kurve, durch einen Punkt, welcher die Koordinaten $x = 1$, $v = v_S$, $\psi = \psi_S$ besitzt, darstellen; dann dürfen wir aber die Doppelberührungsebene durch eine die ψ-Fläche umhüllende Kegelfläche ersetzen, welche als Spitze den Punkt (v, v_S, ψ_S) hat. Die Berührungskurve der Kegel- und der ψ-Fläche stellt dann die mit B koexistierenden Zustände dar. Da diese Ableitung von dem Vorkommen einer oder mehrerer Falten auf der ψ-Fläche unabhängig ist, so können wir sie auch in unserm Fall benutzen, und bekommen die Fig. 18. Wenn keine feste Phase im System aufträte, würden wir nur die Kurven $a\,f'\,d$ und $a'\,e'\,i'\,b'$

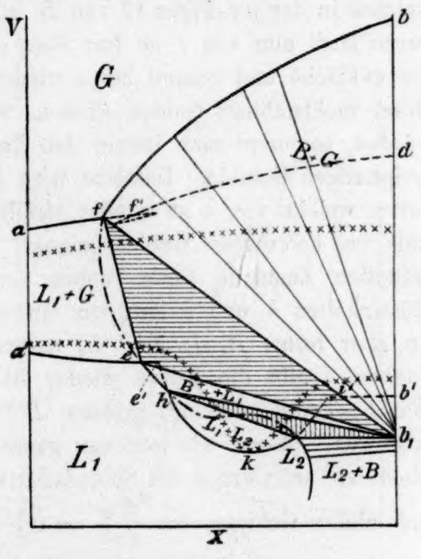


Fig. 18.

haben, welche resp. die — bei der gewählten Temperatur — nebeneinander möglichen Dämpfe und Flüssigkeiten angeben. Dämpfe auf der Kurve $a\,f'$ koexistieren mit Flüssigkeiten auf $a'\,e'$, Dämpfe auf $f'\,d$ mit Flüssigkeiten auf $i'\,b'$, während die Kurve $e'\,k\,i'$ die koexistierenden flüssigen Schichten darstellt. Diese Figur stimmt mit der Fig. 17 vom px-Schnitt, wie man sieht, überein, und alle die da gefundenen Existenzgebiete verschiedener Phasen sind auch hier anwesend. Nur ist jetzt noch ein Gebiet hinzugekommen, nämlich das, wo die drei Phasen

G, L_1, L_2 zusammen bestehen (was in Fig. 17 auf der Linie $F'E'$ der Fall war). Dieses ist aber nicht angegeben worden (es würde ein Dreieck $f'e'i'$ sein), weil es in unserm Fall keine stabilen Zustände darstellt: wir betrachten ja die Ausscheidung einer festen Phase.

Die besprochene Berührungskurve ist nun die Linie $b\,f\,e\,h\,i$, eine kontinuierliche Kurve also, aus stabilen und labilen Teilen bestehend. b ist das Molekularvolumen vom B-Dampf in Berührung mit dem festen Stoff, von welchem die Kurve natürlich anfangen muss. Sie läuft dann auf dem Dampfteile der ψ-Fläche weiter, bis sie in f die Kurve af' schneidet; von b bis f bestehen also Dämpfe verschiedener Konzentration neben festem B $(B + G)$. Neben dem Dampfe f aber besteht auch eine flüssige Phase, nämlich e, infolgedessen wir nun drei Phasen beisammen haben, welche von den Punkten b_1, e, f für festes B, L_1 und G dargestellt werden. Im Dreieck $b_1 e f$ herrscht dann der Druck, welcher in der px-Figur 17 von B' angegeben wurde. Die Berührungskurve läuft nun von f ab fort über die metastabilen und labilen Teile der ψ-Fläche und kommt bei e wieder in den stabilen Teil. Statt aller dieser nichtstabilen fluiden Phasen, welche mit festem B koexistieren würden, bekommt man immer den Zustand vom Dreieck $b_1 e f$, also ein dreiphasiges Gebilde. Dasselbe wird geschehen, wenn die Berührungskurve, welche von e ab wieder stabile Flüssigkeiten angibt, in h nochmals ins heterogene Gebiet gelangt; statt der von der Linie $h\,i$ dargestellten Zustände treten neben dem festen B immer die beiden Flüssigkeiten h und i auf; wir finden ein zweites Dreiphasendreieck, wo aber festes B, L_1 und L_2 nebeneinander bestehen. Jenseits des Punktes i gibt die Kurve wieder stabile Flüssigkeiten an (aber jetzt vom L_2-Typus, also mit grossem B-Gehalt), welche mit festem B koexistieren. Wenn wir nun den ganzen Lauf der Kurve betrachten, so sehen wir sie viermal die Spinodalkurve[1]) (die Grenze vom metastabilen und labilen Gebiete, wo $\frac{d^2\zeta}{dx^2} = 0$) schneiden (zweimal zwischen e und f, zweimal zwischen h und i). Da die Gleichung der Kurve $V_{sf}\frac{dp}{dx_f} = -x_f\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{pT}$ lautet (wo $V_{sf} = V_s - V_f + x_f\left(\frac{dV_f}{dx_f}\right)_{pT}$; die Indizes s beziehen sich auf den festen Stoff und f auf die fluide Phase), so folgt, dass viermal $\frac{dp}{dx_f} = 0$ sein wird mit Zeichenänderung, und dass also in Fig. 17 mit Recht zwei Maxima und zwei Minima gezeichnet worden sind.

[1]) welche in der Figur mit × × × angegeben worden ist.

Man sieht aus der Gleichung unmittelbar ein, dass es auch vertikale Tangenten geben kann, wenn nur $V_{sf} = 0$ ist. van der Waals hat nun im Falle, dass es keine Entmischung gibt, die verschiedenen Werte von V_{sf} erörtert und gefunden, dass wirklich $V_{sf} = 0$ sein kann, und zwar einmal wenn $V_s > V_f$, zweimal wenn $V_s < V_f$. Die Sachlage wird aber in unserm Falle bedeutend verwickelter: es scheint sogar möglich, dass es jetzt vier vertikale Tangenten geben würde, welche sowohl im labilen als im stabilen Gebiete liegen können. Ich werde aber nicht weiter hierauf eingehen und habe, der Einfachheit wegen, in meinen Figuren immer nur zwei vertikale Tangenten gezeichnet.

Die Frage, welche wir uns nun zu stellen haben, ist diese: Was geschieht bei Temperaturerniedrigung mit den verschiedenen Kurven der Fig. 18?

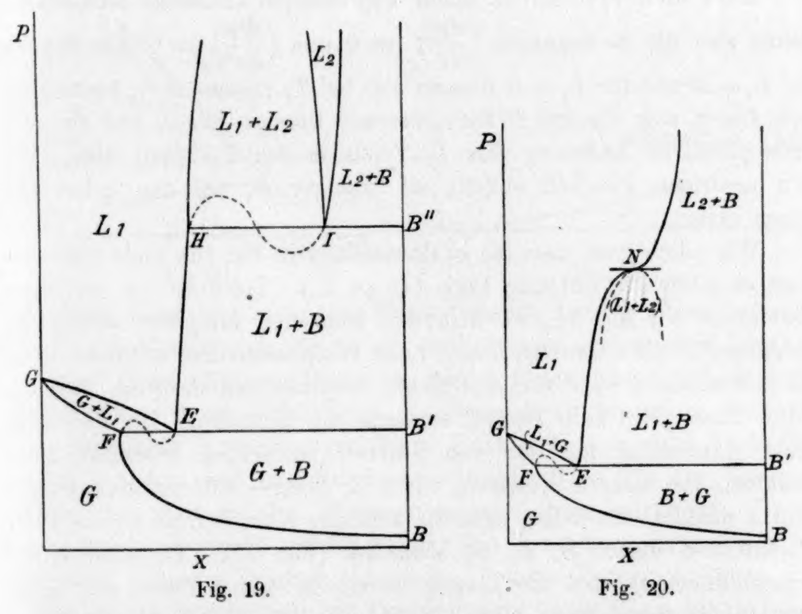


Fig. 19. Fig. 20.

Aus den Änderungen von ψ und ψ_s mit der Temperatur kann hergeleitet werden, dass die Berührungskurve sich bei fallender Temperatur nach mehr A hinbewegt; e und f müssen sich deshalb nach links verschieben. Es ist aus der Figur leicht ersichtlich, dass infolgedessen die Punkte h und i eine niedrigere Lage bekommen und sich einander nähern müssen; endlich werden sie sogar, wenn die Temperatur niedrig genug geworden ist, zusammenfallen.

Kehren wir jetzt zu den px-Figuren zurück. Da der Druck, bei

welchem B, L_2 und L_1 koexistieren, wie schon mehrfach betont, schnell steigt, so wird schon bei einer nur wenig niedrigern Temperatur der px-Schnitt die Gestalt von Fig. 19 zeigen, welche jetzt wohl keiner Erläuterung mehr bedarf. Sind aber die Punkte h und i zusammengefallen, dann gilt Fig. 20. In diesem Momente existieren, wie man sieht, eine feste Phase und zwei flüssige, welche identisch werden. Aber dann haben wir ja, nach unserer Definition, einen kritischen Endpunkt; in der frühern Terminologie würde es ein kritischer Mischpunkt zweier Flüssigkeiten in Gegenwart eines festen Stoffes genannt worden sein. Im px-Schnitt fallen also die Punkte H und I in N zusammen; da verschwinden das zweite Maximum und Minimum, und es gibt in der px-Kurve (fest-fluide) wieder einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente.

Auch hier, wie bei den schon besprochenen kritischen Endpunkten gelten also die Bedingungen $\left(\frac{dp}{dx}\right)_T = 0$ und $\left(\frac{d^2p}{dx^2}\right)_T = 0$. Die Gebiete für $L_1 + B$ und für $L_2 + B$ fliessen also bei T_N zusammen[1]; kontinuierlich ändert sich die mit B koexistierende flüssige Phase, und sie geht ohne plötzliche Änderung vom L_1-Typus in den L_2-Typus über. Bei den niedrigen Drucken enthält sie weniger B, bei den hohen dagegen mehr.

Wir sehen jetzt, dass die pt-Darstellung in Fig. 16a nicht vollendet war; es fehlte die kritische Linie ($L_1 = L_2$). Zeichnen wir sie, dann bekommen wir Fig. 21, wo man den kritischen Endpunkt wieder als Schnittpunkt einer kritischen und einer Dreiphasenkurve auftreten sieht. Er unterscheidet sich von den bisher besprochenen insoweit, dass die dritte Phase jetzt kein Dampf, sondern ein fester Stoff ist, und zeigt mehr Ähnlichkeit mit den von Smits[2]) entdeckten kritischen Endpunkten. Bei einigen Systemen, wie z. B. Äther—Anthrachinon, konnte Smits nämlich feststellen, dass die kritische Kurve ($L = G$) die Dreiphasenkurve (festes B, L, G) schneidet (Fig. 22). In solch einem Schnittpunkt (p) wird die Lösung neben der festen Phase mit ihrem Dampfe identisch, und p ist deshalb auch wieder zu den kritischen Endpunkten zu zählen. Es sei bemerkt, dass die Temperatur vom Punkte p also die kritische Temperatur einer gesättigten Lösung ist. Smits hat nun weiter bewiesen, dass, wenn die Schneidung stattfindet, es immer zwei solcher Temperaturen geben muss. Bei einer höhern Tem-

---

[1]) Bei allen Temperaturen unter T_N findet man auch nur ein Gebiet, wo festes B mit Flüssigkeit koexistiert.

[2]) Diese Zeitschr. **51**, 193 (1905).

peratur findet sich nämlich ein zweiter Schnittpunkt q, wo auch wieder eine gesättigte Lösung mit ihrem Dampfe identisch wird. Dieser zweite Punkt zeigt aber einen wichtigen Unterschied von den gewöhnlichen kritischen Punkten, denn nicht durch Erhöhung, sondern durch Erniedrigung der Temperatur entsteht die eine fluide Phase. Erwärmt man also eine genügend konzentrierte Mischung von Anthrachinon und Äther, so beobachtet man erst eine kritische Erscheinung neben dem festen Stoff, wobei Anthrachinon mit einer fluiden Phase übrig bleibt; bei weiterer Erhitzung aber trennt sich die fluide Phase unter nochmaligem Auftreten der kritischen Erscheinungen wieder in eine flüssige und eine dampfförmige, während noch immer der feste Stoff anwesend ist. Erwärmt man noch höher, dann löst sich alles Anthrachinon, die Lösung wird ungesättigt und erreicht endlich ihren kritischen Punkt ($L = G$),

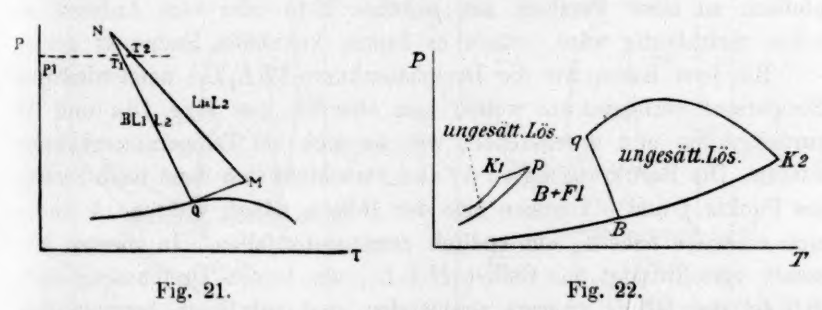


Fig. 21. Fig. 22.

oberhalb dessen nur noch eine Phase bestehen kann[1]). Unser kritischer Endpunkt N zeigt nun die meiste Analogie mit dem zweiten Punkt im System Äther—Anthrachinon; in beiden Fällen bildet sich die eine fluide Phase durch Abkühlung. Es ist noch zu bemerken, dass man die kritischen Erscheinungen beim Punkte N nur wird beobachten können, indem man das dreiphasige Gebilde BL_1L_2 in der Weise abkühlt, dass stets die drei Phasen zugegen bleiben; würde man dagegen eine Mischung gerade unterm Drucke von N erhitzen, dann würde man keinerlei kritische Erscheinung sehen. Unterm Drucke p_1, etwas niedriger als p_N, würde man bei T_1 eine zweite fluide Phase neben $B + L_1$ entstehen sehen, und dann, nachdem alles B gelöst worden, die kritische Temperatur bei T_2 beobachten. Wäre aber das System so konzentriert, dass bei der Umwandlung bei T_1 (d. h. $B + L_1 \rightarrow L_2$) nicht B, sondern L_1 verschwindet, dann würde natürlich wieder die kritische Erscheinung unterbleiben.

[1]) Um dieses beobachten zu können, würde man natürlich das Volumen so ändern müssen, dass es stets die kritischen Werte hätte.

Einen Punkt wie N zu realisieren, wird nicht leicht sein; ist es doch zu erwarten, dass der Druck da einen enormen Wert erreichen wird. Dazu kommt noch, dass es auch andere Möglichkeiten gibt in bezug auf den Lauf der beiden sich schneidenden Kurven. Es könnte sich z. B. festes A abscheiden, bevor T_N erreicht würde, in welchem Falle neue Dreiphasensysteme existenzfähig werden würden: AL_2G und AL_1L_2, und auch ein neuer Quadrupelpunkt auftreten würde, wo sich die festen Komponenten mit den beiden Flüssigkeiten im Gleichgewicht befinden würden; die Kurve BL_1L_2 würde dann an ihren beiden Seiten in einem Quadrupelpunkte enden. In dem besprochenen Fall, in welchem sowohl die Kurve (BL_1L_2) als die Kurve $(L_1 = L_2)$ linksläufig sind, ist dieses sogar wahrscheinlicher als die Existenz eines kritischen Endpunktes. Auch wenn die kritische Kurve sich umböge oder asymptotisch zu einer Parallele zur p-Achse liefe oder vom Anfange an schon rechtsläufig wäre, würde es keinen kritischen Endpunkt geben.

Bis jetzt haben wir die Dreiphasenkurve (BL_1L_2) nach niedriger Temperatur verfolgt; wir wollen nun aber zu den Figg. 16a und 18 zurückgreifen und untersuchen, wie sie sich bei Temperaturerhöhung ändern. Die Berührungskurve $bfehi$ verschiebt sich dann nach rechts: die Punkte f und e kommen also der B-Seite näher, während h und e sich einander nähern, um endlich zusammenzufallen. In diesem Momente verschwindet das Gebiet $B + L_1$, die beiden Dreiphasengebiete BL_1L_2 und BL_1G grenzen aneinander, und auf ihnen herrscht derselbe Druck. Das heisst, die vier Phasen sind zusammen im Gleichgewicht, und wir haben den Quadrupelpunkt erreicht. Von da ab nach höherer Temperatur finden wir zwei andere Dreiphasendreiecke, nämlich $f(eh)i$ und fib oder GL_1L_2 und GL_2B, welche ich aber in der vx-Figur nicht gezeichnet habe; wir werden sie in der px-Figur ja wiederfinden. Den px-Schnitt für die Quadrupelpunktstemperatur stellt Fig. 23 dar. Die beiden Dreiphasendrucke sind sich genähert und zusammengefallen (während zu gleicher Zeit auch der metastabile Dreiphasendruck L_1L_2G denselben Wert bekommt). Noch immer schneidet, wie aus Fig. 18 ersichtlich, die Berührungskurve die Spinodalkurve viermal, und es gibt daher zwei Maxima und Minima, wie auch in Fig. 23 gezeichnet ist. Bei einer etwas höhern Temperatur wird sie ebenfalls, obgleich sie jetzt die Binodalkurve nur zweimal schneidet (e und h sind vom stabilen Teile der ψ-Fläche verschwunden), mit der Spinodalkurve noch vier Punkte gemein haben; erhöht man aber fortwährend die Temperatur, und verschiebt sich demgemäss die Kurve $bfehi$ nach rechts, so werden endlich auch die zwei mittlern Schnittpunkte mit der Spino-

dalkurve zusammenfallen, und es wird also in der px-Figur ein Maximum und ein Minimum verschwinden. Diese hat jetzt, was den Gleichgewichten mit festen Phasen anbelangt, die gewöhnliche Form (Fig. 24). Oberhalb des Dreiphasendruckes BL_2G liegt nun aber der Dreiphasendruck L_1L_2G, und können wir alle die in den ersten Paragraphen besprochenen Erscheinungen beobachten. Ein System der Konzentration x_1 durchläuft nun, wenn man bei einem hohen Drucke anfangend diesen fallen lässt, hintereinander die Zustände:

$$L \rightarrow L_1 + L_2 \rightarrow L_1 + L_2 + G \rightarrow L_2 + G \rightarrow L_2 + G + B \rightarrow G + B \rightarrow G.$$

Bei den Dreiphasendrucken finden die Umwandlungen $L_1 \rightarrow L_2 + G$ und $L_2 \rightarrow B + G$ statt.

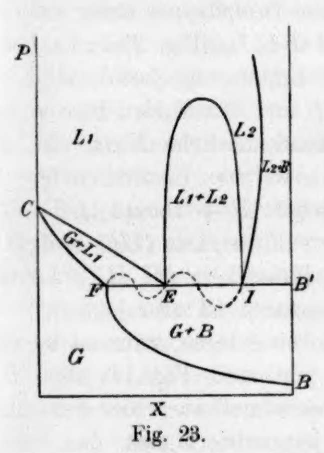


Fig. 23.

Fig. 24.

Da wir angenommen haben, dass Druckerhöhung die Mischung befördert, so muss bei weiterer Erwärmung des Systems der Punkt K fallen; E' und I' nähern sich, und der Teil $CF'FII'E'C$ bekommt die in Fig. 5 gezeichnete Gestalt, hat also einen Wendepunkt, während bei einer niedrigern Spannung die drei Phasen B, L_2 und G koexistieren. Dieses geschieht aber nur, wenn der Schmelzpunkt von festem B höher liegt als der kritische Endpunkt M. Ist das Umgekehrte der Fall, und wird zuerst der Tripelpunkt von B erreicht, dann sehen wir den Punkt I sich nach B' verschieben und schliesslich damit zusammenfallen. Dann verschwinden alle Gebiete, wo festes B existiert[1]), und die Figur hat die schon in Fig. 1 gezeichnete Gestalt.

Wir erkennen aus alledem, dass das Gebiet, wo festes B mit einer fluiden Phase im Gleichgewicht sein kann, sich vom Tripelpunkte von

[1]) Bei höherm Druck könnte es noch ein Gebiet für $B + L$ geben, wenn die Schmelzkurve von B vom Tripelpunkte aus nach höherer Temperatur steigt.

B ab kontinuierlich über das ganze Temperaturintervall ausbreitet, bis es endlich durch das Gebiet für festes A + festes B abgeschlossen wird.

b. Die Kurve (BL_1L_2) läuft nach rechts.

In diesem Falle gilt die pt-Projektion, Fig. 16, unter der Annahme, dass die kritische Kurve ($L = G$) linksläufig ist. Die px-Schnitte für Temperaturen unter Q sind jetzt sehr einfach: es gibt da, wie man aus Fig. 16 unmittelbar ersieht, nur einen Dreiphasendruck (BL_1G); das Gebiet, wo festes B mit der Flüssigkeit L_1 koexistiert, wird sich also bis zu den höchsten Drucken ausbreiten.

Dagegen wird die Figur bei Temperaturen oberhalb T_Q komplizierter, weil dann bei einer Temperatur drei Dreiphasensysteme existenzfähig sind, nämlich BL_1G, L_1L_2G und BL_1L_2 (Fig. 25). Es bedarf wohl keiner Erläuterung, dass die px-Kurve für festes B und die fluiden Phasen wieder eine kontinuierliche Kurve ist, $BFIHH'H''$, welche hintereinander die Gleichgewichte: B + Dampf (BF), B + konzentrierte Flüssigkeit (IH) und B + verdünnte Flüssigkeit ($H'H''$) darstellt. Das letztgenannte ist also jetzt bei den hohen Drucken gelegen, während im vorigen Falle (vgl. z. B. Fig. 17) eben $B + L_2$ der Endzustand war; hier bekommen wir, wie konzentriert man das System auch wählen mag, zum Schlusse stets die verdünnte Flüssigkeit. In ihrem untern Teile ist die Figur der vorigen (Fig. 24) sehr ähnlich; in beiden schneidet die Kurve ($B + G$) die Kurve ($L_2 + G$); der Unterschied zwischen beiden liegt nur in der Existenz der Schnittpunkte H und H', das heisst in der Möglichkeit von einem Gleichgewicht zwischen zwei Flüssigkeiten und festem B. Zur Verdeutlichung der Figur wollen wir wieder eine gänzlich gasförmige Mischung der Konzentration x_1 zusammendrücken ($x_1 < x_E$). Zuerst beobachten wir Ausscheidung von festem B, dann bei $P_{B'}$, die Umwandlung $B + G \rightarrow L_2$; L_2 koexistiert jetzt mit ihrem Dampfe unter steigenden Spannungen, bis bei $P_{F'}$, die Umwandlung $L_2 + G \rightarrow L_1$ stattfindet, und man also ins Gebiet $L_1 + L_2$ gelangt. Nach weiterer Druckerhöhung verschwindet L_1 wieder, und L_2, also eine flüssige Phase, bildet das ganze System; dieses dauert

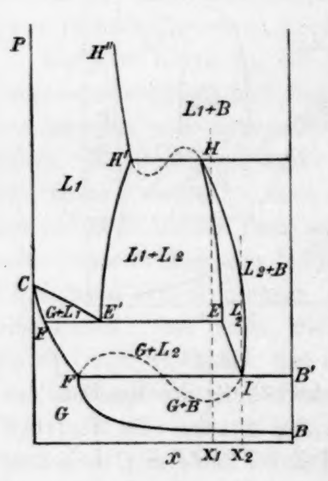


Fig. 25.

aber nicht lange, da sich bald wieder festes B absetzt, welches dann im Gleichgewicht mit L_2 fortbesteht, bis der Druck P_H erreicht wird, wo sich die Umwandlung $L_2 \rightarrow B + L_1$ vollzieht. Sowohl bei hohen als bei niedrigen Drucken haben wir, wie man sieht, festen Stoff; bei den mittlern dagegen ist er abwesend. Deshalb beobachten wir eine retrograde Erscheinung: Ausscheidung von B, dann wieder Auflösung, dann nochmals Ausscheidung, was man u. a. sehr deutlich bei einer Konzentration x_2 sieht, welche nur sehr wenig rechts von I liegt.

Auch in diesem Fall steigt der Druck (BL_1L_2) schnell, und fallen die Punkte H und H' stets höher; dabei müssen sie sich aber einander nähern (weil Druckerhöhung die Mischbarkeit vergrössert). Zum Schluss werden auch sie wieder zusammenfallen und eine kritische Phase darstellen, neben welcher festes B besteht. So finden wir nochmals einen kritischen Endpunkt, nämlich den Punkt N in Fig. 16, den Schnittpunkt der Dreiphasenkurve mit der kritischen Kurve.

Es ist bemerkenswert, dass, während, in den vorigen Fällen das Gebiet der Flüssigkeiten, was seinen stabilen Teil anbelangt, immer über dem Dreiphasendruck gelegen war, es jetzt eben nur unterhalb dieses Druckes stabil ist; während früher der kritische Punkt immer zu stabilen Phasen gehörte, findet man ihn jetzt in einem metastabilen Gebiete. Auch ist jetzt der Dreiphasendruck (im Gegensatz zu den vorigen Fällen) der höchste, wo zwei fluide Phasen ein stabiles System bilden können.

Würde MN rechtsläufig sein, dann würde ein kritischer Endpunkt wieder weniger wahrscheinlich sein; ja, wenn MN weniger steil als QN war, wäre er ganz ausgeschlossen.

Der Fall, dass die kritischen Kurven den dritten Typus zeigen.

Wie man sich erinnern wird, war der dritte Typus der kritischen Kurven der, in welchem ein kritischer Endpunkt ($L_1 = G$) auftrat, die gegenseitige Löslichkeit beim Erhitzen zunahm, und die eine flüssige Schicht mit dem Dampf identisch wurde.

Berücksichtigen wir nun auch das Auftreten einer festen Phase, dann wird die Fig. 13 in Fig. 26 übergehen: unterm kritischen Endpunkte wird es einen Quadrupelpunkt Q geben, von welchem wieder die vier Dreiphasenlinien ausgehen. Die Kurve (BL_1L_2) steigt, wie immer, schnell und wird wieder die kritische Kurve K_2PD schneiden können; also kann es auch hier einen kritischen Endpunkt N geben. Dieser Fall ist also in bezug auf die Gleichgewichte mit festen Phasen dem vorigen vollkommen ähnlich. Die px-Figuren sind einfach abzu-

leiten durch Kombination, z. B. von den Fig. 25 mit 6 oder 7, was ich aber unterlasse. Zu erwähnen ist noch, dass man in diesem Fall vielleicht mehr Aussicht hat, den kritischen Endpunkt zu realisieren. Da das Minimum in der kritischen Kurve ($L_2 = F$) in der Nähe von T_0 fällt, werden, wenn auch der Quadrupelpunkt T_0 nahe liegt, die Linien K_2PD und QN dicht beieinander laufen, und so mag ihr Schnittpunkt vielleicht bei einem relativ niedrigen Druck liegen.

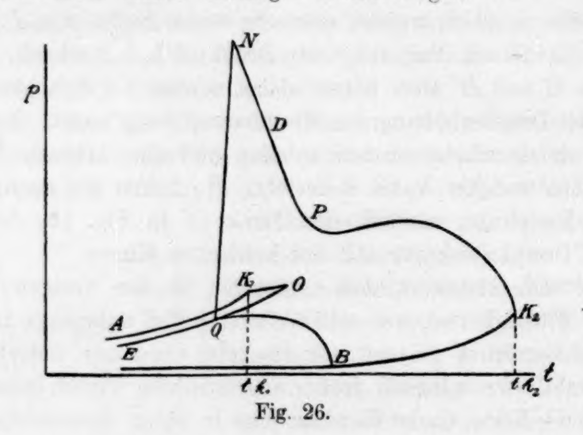


Fig. 26.

Der Fall, dass die kritischen Kurven den ersten Typus zeigen.

Wenn die beiden Flüssigkeiten durch Abkühlung ineinander löslicher werden, wird sich, wie wir in dem ersten Paragraphen sahen, ein kritischer Punkt zeigen; damals schlossen wir aber das Auftreten einer festen Phase aus. Scheidet sich aber eine solche ab, bevor die Temperatur vollständiger Mischbarkeit erreicht ist, dann wird die entwickelte Figur geändert werden müssen. In der pt-Projektion (Figur 27) finden wir zunächst die vier Dreiphasenlinien und den Quadrupelpunkt wieder, genau wie im vorigen Falle. Die kritische Kurve (K_2NM') aber hat eine andere Gestalt als die in Fig. 26, und ist die Projektion der kritischen Kurve

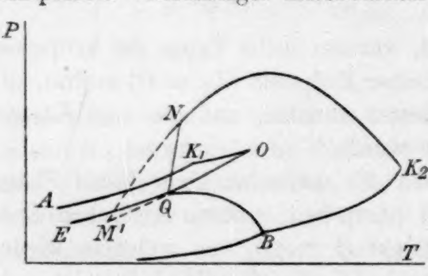


Fig. 27.

von Figur 4; wenn kein fester Stoff sich ausschiede, würde sie bis M' fortlaufen und da die Dreiphasenlinie L_1L_2G schneiden. Jetzt aber wird sie in N schon von der Dreiphasenkurve BL_1L_2 geschnitten,

und somit ist das ganze Stück NM' metastabil geworden. N ist natürlich ein kritischer Endpunkt. Die px-Diagramme weichen von den schon besprochenen nicht ab; die Gestalt der tx-Figuren ist in einer vorigen Abhandlung behandelt worden, wo sich auch meine Beobachtungen vom Punkte M', dem untern kritischen Punkte metastabiler Flüssigkeiten in Gegenwart ihres Dampfes finden[1]). Es muss natürlich auch möglich sein, wenn nur der feste Stoff nicht zur Abscheidung kommt, die ganze Linie $M'N$ zu bestimmen, also die kritischen Punkte der unterkühlten Flüssigkeiten allein.

Auch in diesem Falle ist vielleicht der Endpunkt N zu erreichen, wenn nämlich M' nur wenig unter Q liegt; wie schon bemerkt worden ist, hat ja die kritische Kurve vom ersten Typus oft einen weniger steilen Lauf als die von den andern Typen.

Es ist zu bemerken, dass, wenn in einem System M' niedriger liegt als Q, der Punkt M' nicht notwendig einen metastabilen Zustand darstellt. Wenn nämlich die Löslichkeit des festen Stoffes B bei höherer Temperatur abnimmt, wird das ganze Gebiet, wo die beiden flüssigen Schichten bestehen, unterhalb des Quadrupelpunktes Q fallen, und also auch M'; es stellt aber vollkommen stabile Gleichgewichte dar. Ein Beispiel hiervon haben Walden und Centnerszwer verwirklicht[2]); das System $KJ + SO_2$ zeigt einen Quadrupelpunkt bei 88° und einen kritischen Endpunkt bei 77°. Der Unterschied zwischen diesem Fall und den vorigen liegt darin, dass die gesättigte Lösung jetzt bei Erwärmung eine verdünntere ausscheidet, während wir bisher annahmen, dass bei den hohen Temperaturen die konzentriertere Lösung auftrat (was beim normalen Lauf der Löslichkeitslinie auch immer der Fall ist).

Der Fall, dass die Dreiphasenlinien BL_2G und BL_2L_1 ineinander fliessen.

Es könnte scheinen, dass wir nun, nachdem das Auftreten einer festen Phase in den verschiedenen Klassen von beschränkt-löslichen Flüssigkeiten untersucht worden ist, zum Ende gelangt wären. Bei einer genauen Betrachtung aber zeigt es sich, dass noch ein vierter Fall möglich ist, welchen ich jetzt etwas eingehender besprechen will, weil ich im System Diphenylamin—Kohlensäure ein Beispiel gefunden habe. In Fig. 26 sahen wir, wie die kritische Kurve K_1O die Drei-

[1]) Loc. cit. Ein oberer kritischer Punkt metastabiler Flüssigkeiten ist schon von Alexejew bei Salicylsäure-Wasser (loc. cit.) und von Bakhuis Roozeboom beim K-Salz vom Trinitrooxyphenylmethylnitramin — Wasser gefunden worden (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 8, 257. 1889).

[2]) Diese Zeitschr. 42, 456 (1903).

phasenlinie $L_1 L_2 G$ schnitt. Nehmen wir nun an, dass der Schmelzpunkt von der Komponente B oberhalb K_1 liegt, und die Dreiphasenlinie $EQ(BL_1G)$ der Linie AK_1 (der Dampfdruckkurve von reinem A) sehr nahe liegt — was der Fall sein wird, wenn die Löslichkeit von festem B sehr klein ist — dann können wir uns vorstellen, dass die Kurve EQ sich so weit über K_1 hinaus fortsetzen würde, dass nicht die $L_1 L_2 G$-Kurve, sondern schon sie selbst von der kritischen Kurve $L_1 = G$ geschnitten werden würde. Die Flüssigkeit L_1 wird dann mit dem Dampfe in Gegenwart nicht einer zweiten flüssigen, sondern einer festen Phase (Fig. 28, Punkt R) identisch werden. Der Punkt R ist von genau derselben Natur wie der von Smits entdeckte kritische Endpunkt p in Fig. 22. Die Frage liegt nun nahe, ob es auch einen Punkt gibt, welcher dem zweiten kritischen Endpunkte q analog ist[1]. Diese Frage ist zu bejahen, und Fig. 28 stellt die Verhältnisse dar, die

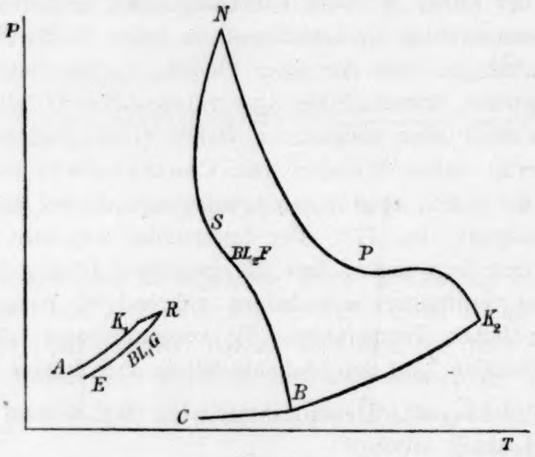


Fig. 28.

jetzt gefunden werden müssen. Sobald wir bei der Erhitzung eines Systems über den Punkt R gelangt sind, koexistiert festes B mit nur einer fluiden Phase; da L_1 und G identisch geworden sind, kann es keine drei Phasen nebeneinander mehr geben. Gehen wir aber von der andern Seite aus, also vom Tripelpunkte von reinem B, dann finden wir selbstverständlich, dass etwas unter dieser Temperatur eine Flüssigkeit, welche ein wenig A gelöst enthält, mit festem B im Gleichgewicht ist,

[1]) Es kann vorkommen, dass genau derselbe Punkt wie q auftritt, dass also die kritische Kurve die Dreiphasenlinie BL_1G zweimal schneidet, und das ganze Entmischungsgebiet jenseits q fällt; wir finden dann die beiden Gebiete ganz unabhängig voneinander.

während natürlich auch ein Dampf anwesend sein muss. Im Punkte B fängt also eine Dreiphasenlinie BL_2G an, deren weitern Lauf wir nachzugehen haben. Da wir oberhalb R sind, gibt es keinen Unterschied mehr zwischen G und L_1, und wird die Kurve, welche die Gleichgewichte von festem B, Flüssigkeit L_2 und Dampf darstellt, dieselbe sein müssen wie diejenige, welche die Gleichgewichte von festem B mit Flüssigkeit L_2 und der zweiten Flüssigkeit L_1 angibt. Diese Kurve aber wird wieder steil verlaufen müssen, und wir finden also einen Übergang von der gewöhnlichen BL_2G-Kurve, Teil BS, in die BL_2L_1-Kurve, Teil SN; wir werden somit die dritte Phase wieder fluide nennen müssen und haben eine kontinuierliche Dreiphasenkurve BL_2F.

Dieses ergibt sich am deutlichsten aus einer Betrachtung der vx-Darstellungen (Fig. 29) für Temperaturen oberhalb R. Es existiert dann auf der ψ-Fläche nur eine Falte, welche eine Ausbiegung zeigt nach der Seite der kleinen Volumina; der Faltenpunkt oder kritische Punkt (P') liegt dann auch bei einem sehr geringen Volumen und infolgedessen bei einem sehr hohen Drucke. Die Grenzkurve ist kontinuierlich; die Natur der koexistierenden Phasen aber ist bei den niedrigen Drucken und in der Nähe von 100% B die von Flüssigkeit und Dampf, bei den hohen Drucken aber die von zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten[1]).

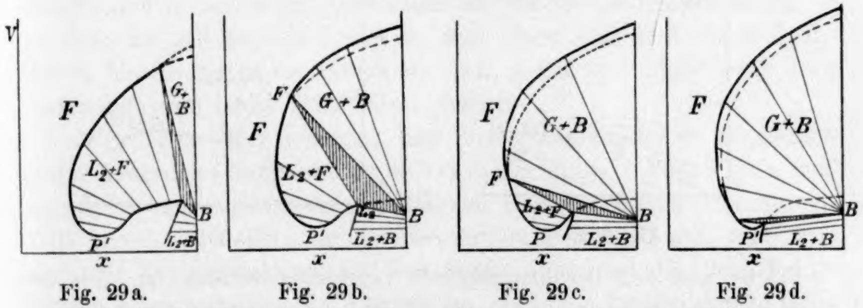


Fig. 29a. Fig. 29b. Fig. 29c. Fig. 29d.

Die Weise, auf welche wir nun die Gleichgewichte der flüssigen Phasen mit einer festen finden können, ist schon auf Seite 285 beschrieben worden; wir haben eine Kegelfläche zu beschreiben mit B als Spitze, und in gleicher Weise, wie früher, entsteht nun bei einem bestimmten Drucke ein Dreiphasendreieck; da sind dann festes B, Flüssigkeit L_2 und Dampf im Gleichgewicht. Bei fallender Temperatur scheidet sich mehr festes B ab; die Flüssigkeit wird daher verdünnter,

[1]) Die px-Figur, welche mit dieser vx-Darstellung korrespondiert, ist die, welche man in Fig. 4 als Durchschnitt 4 sieht.

ihre Zusammensetzung verschiebt sich, wie in Fig. 29a, b, c angegeben ist. Auch die Dampfzusammensetzung ändert sich; beim Übergang von der Fig. b in c nimmt das Molvolumen des Dampfes stark ab, und der Dampf nimmt den Charakter einer Flüssigkeit an. Immer kleiner wird das Volumen, während, wie man in Fig. d sieht, die Konzentrationen von den beiden fluiden Phasen sich nähern. Schliesslich werden sie, immer in Gegenwart von festem B, identisch; das Dreieck BL_2F verschwindet, und wir finden einen kritischen Endpunkt. Da nun die Binodalkurve kontinuierlich ist, da die mit festem B koexistierenden Phasen Konzentrationen und Volumina haben, welche sich bei Temperaturänderung ebenfalls kontinuierlich ändern, muss auch der Dreiphasendruck sich kontinuierlich mit der Temperatur ändern, wie es in Fig. 28 angegeben wurde. Die Kurve BSN endet im kritischen Endpunkte N durch Schneidung von der in K_2 anfangenden kritischen Kurve ($L_2 = Fl$). Ein Quadrupelpunkt ist jetzt natürlich unmöglich.

Dieser Zusammenhang der zwei Dreiphasenlinien legt nun den Gedanken nahe, dass auch im Falle, dass es wohl einen Quadrupelpunkt gibt, zwischen den verschiedenen Dreiphasenkurven ein Zusammenhang besteht [1]). Eine nähere Betrachtung lehrt uns, dass dem wirklich so ist; wie sich diese in der pt-Projektion zeigen wird, ist in der Fig. 30 angegeben worden, welche aus einer genauen Betrachtung der

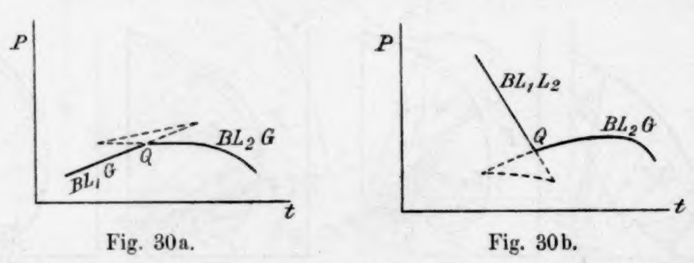


Fig. 30a. Fig. 30b.

ψ-Fläche und des Berührungskegels hergeleitet worden ist. Die Besonderheiten des Übergangs werde ich übergehen, aber vielmehr einfach zeigen, dass es zweierlei Weisen von Kontinuität geben muss. Erinnern wir uns dazu der Fig. 7a und b (Seite 268), in welchen wir sahen, wie die px-Schlinge für $L_2 + G$ einmal kontinuierlich in die Schlinge für $L_1 + G$, das andere Mal aber in die für $L_2 + L_1$ überging; auf welcher der beiden Weisen die Fortsetzung der Kurven stattfand, hing nur von der Temperatur ab. Denken wir uns nun, dass bei der ge-

[1]) Rothmund und Lehfeldt (loc. cit.) haben die Löslichkeitslinien (in der tx-Figur) schon mit einem Maximum und Minimum durchgezogen.

wählten Temperatur festes B sich schon ausgeschieden hat, dann haben wir in der Fig. 7 noch eine horizontale Gerade zu zeichnen, welche den Druck angibt, unter welchem festes B mit zwei fluiden Phasen koexistiert. Diese Linie verschiebt sich mit der Temperatur, wie wir schon öfters gesehen haben; ihre Schnittpunkte mit den verschiedenen Kurven für die Gleichgewichte der fluiden Phasen verschieben sich daher auch. Bei einer bestimmten Temperatur aber werden einige von diesen Schnittpunkten auf den metastabilen Teil der Kurven fallen; sie bewegen sich dann über diese und über die labilen Teile fort, bis sie endlich wieder auf den stabilen Teil gelangen. Dieser wird natürlich in Fig. 7a die Schlinge für $L_1 + G(p_A G L_1)$, in Fig. 7b aber die Grenzkurve für $L_2 + L_1(L_1 K L_2)$ sein. Also sehen wir, dass die pt-Kurve $B L_2 G$ das eine Mal durch metastabile und labile Teile hin die Kurve $B L_1 G$ als Fortsetzung hat, im andern Falle dagegen als Kurve $B L_1 L_2$ weiterläuft. Da die Art der Kontinuität der Schlingen nur von der Temperatur abhing, so ist dasselbe der Fall für die Art der Fortsetzung der Dreiphasenkurven. Es ist nur die Frage, wohin der Quadrupelpunkt Q fällt, oder mit andern Worten, in welchem Temperaturgebiet der feste Stoff sich ausscheidet: dort, wo L_1 in G übergeht, und die Schlinge für $L_1 + G$ selbständig ist, oder dort, wo L_1 in L_2 übergeht, und das ganze Gebiet für die beiden Flüssigkeiten selbständig und in sich selbst geschlossen ist. Zu den pt-Kurven in Fig. 30 ist dann als selbständige Kurve in dem einen Fall noch die $B L_1 L_2$-Kurve hinzuzufügen, im andern die $B L_1 G$-Kurve (welche beide auch metastabile und labile Teile haben werden).

Wir haben aber gesehen, dass bei genügend hoher Temperatur (beim kritischen Endpunkt $L_1 = G$) die Schlinge $L_1 + G$ ganz verschwindet, und zugleich die nichtstabilen Teile der andern Grenzkurven. Tritt nun schon bei solcher Temperatur der feste Stoff auf, dann wird auch die Dreiphasenkurve für den festen Stoff und die zwei fluiden Phasen keine instabilen Teile aufweisen, aber eine kontinuierliche Reihe von stets stabilen Zuständen darstellen, welche wir vielleicht bei den niedrigern Drucken fest, flüssig und dampfförmig, bei den höhern fest, flüssig 1, flüssig 2 nennen können, aber welche im Prinzip dieselben sind. Aber das ist ja gerade, was in der Kurve BSN in Fig. 28 ausgedrückt ist.

Wir werden diese jetzt etwas näher betrachten, wobei zuerst bemerkt sei, dass auch für sie die Gleichung:

$$T\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{\Delta v}$$

gültig sein wird. Sie fängt im Tripelpunkte von B an, hat daselbst die Richtung der Schmelzkurve vom reinen B[1]), läuft somit eine kurze Strecke nach rechts, zeigt dann eine vertikale Tangente und biegt sich endlich nach links. In ihrem weitern Lauf finden wir entweder das in den einfachen BLG-Dreiphasenkurven vorkommende Maximum oder eine starke Steigung, bevor die Temperatur des Maximums erreicht werden könnte. Das letzte ist der Fall, wenn das Entmischungsgebiet sehr gross ist, und die Flüssigkeit L_2 nur wenig A enthält. Ist L_2 aber nicht so konzentriert, dann treffen wir den Maximumdruck an, aber diesem folgt bald ein Minimumdruck. Wenn die zweite Phase F den Charakter einer Flüssigkeit anzunehmen beginnt, muss ja die Kurve, wie wir gezeigt haben, steil hinaufsteigen; vor diesem Punkte muss es dann einen Minimumdruck geben. Je nach den Volumenverhältnissen wird die Linie rechts- oder linksläufig sein.

Die möglichen Formen sind in Fig. 31 gezeichnet worden. Aus der Formel:

$$T\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{\Delta v}$$

lassen sich dieselben Folgerungen herleiten. Denken wir uns ein Mol Flüssigkeit, entstanden aus festem B und Dampf G, dann besteht die Wärme Q aus: Schmelzwärme B (q_1) + Kondensationswärme G (q_2) + Mischungswärme vom geschmolzenen B und kondensierten Dampf.

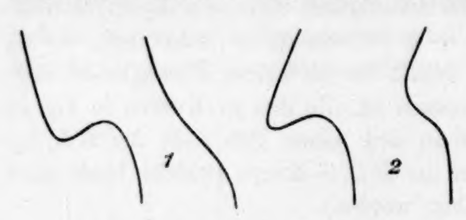


Fig. 31.

Haben wir nun eine Zusammensetzung mit sehr viel B, dann überwiegt die positive Schmelzwärme q_1 die negative Kondensationswärme, und Q ist (wenn wir die Mischungswärme weglassen) positiv; deshalb ist $\frac{dp}{dT}$ negativ (Δv ist ja auch negativ). Ändern wir die Zusammensetzung durch Zufügen von A (dann wird weniger B schmelzen, und mehr G sich kondensieren müssen, um ein Mol L zu geben), so wird an einem bestimmten Punkte $q_2 = q_1$ werden, und $\frac{dp}{dT} = 0$. Im jetzt besprochenen Fall aber wird es sehr wohl eine Ausnahme von dieser Regel geben können: bei Temperaturen über der kritischen Temperatur von A, und wenn die Dampfphase grösstenteils aus A besteht, wird die Kondensationswärme q_2 sehr klein sein, weil wenigstens für A kein

[1]) van der Waals, Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, 1903, 439.

Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf mehr besteht; dann wird also nicht $q_2 = q_1$ werden, und es gibt kein Maximum. Es muss aber beachtet werden, dass, wenn q_2 so klein wird, die Mischungswärme vielleicht mehr berücksichtigt werden muss; von ihrem Zeichen ist leider im allgemeinen nichts zu sagen. Wir müssen also eine Maximumtemperatur als unwahrscheinlich hinstellen, wenn der Dampf allein oder grösstenteils aus A besteht; enthält er aber mehr B (breitet sich also das heterogene Flüssigkeitsgebiet an der A-Seite weniger weit aus), dann braucht q_2 nicht klein zu werden, und ist daher wieder die Möglichkeit gegeben, dass $q_2 = q_1$ und $\frac{dp}{dT} = 0$. Das Zeichen von Δv ist im Anfang, wie immer, negativ; später aber, wenn das Dampfvolumen abgenommen hat, und die Grössenordnung eines Flüssigkeitsvolumens bekommen hat, kann es sowohl negativ, als positiv sein, wie wir das auch bei den BL_1L_2-Kurven im vorigen fanden. In Fig. 30 ist der Fall gezeichnet, dass das Zeichen bis zum kritischen Endpunkte unverändert bleibt. Das Volumen von L_2 liegt immer unter der Linie BF, und es findet daher immer Kontraktion statt, wenn L_2 aus $B + F$ entsteht. Die pt-Kurve, welche zu Fig. 30 gehört, ist also zum Typus 1 zu rechnen. Es kann aber auch geschehen, dass die dritte Ecke des Dreiecks BFL, wenn F und L beide auf dem untern Teil der Kurve liegen, nicht unter, sondern über die Linie BF fällt. Wird dann L aus $B + F$ geformt, dann vergrössert sich das Volumen des Systems: $\Delta v > 0$. In diesem Fall muss es daher eine Temperatur geben, wo $\Delta v = 0$, und die drei Phasen B, L und F (in der vx-Darstellung) auf einer Geraden liegen. Die pt-Kurve hat dann eine vertikale Tangente $\left(\frac{dp}{dT} = \infty\right)$, Typus 2. Es wird jetzt nicht schwierig sein, die px-Figuren zu entwerfen. Man findet sie als Schnitte einer Raumdarstellung in Fig. 32[1]). Bei Temperaturen unterhalb R sind sie genau die gleichen, wie sie von Smits für das System Anthrachinon—Äther gegeben worden sind. Sie haben zwei horizontale und zwei vertikale Tangenten, von welchen die beiden ersten bei T_R zusammenfallen. Über R bleibt noch einige Zeit ein Wendepunkt fortbestehen (wie im dritten Durchschnitt gezeichnet worden ist); in diesem Gebiet koexistieren nur B und F. Bei einigen Zusammensetzungen können wir durch Druckerhöhung B ganz in der fluiden Phase auflösen und retrograde Erscheinungen beobachten, wie von Smits loc. cit. beschrieben worden ist.

---

[1]) Diese Figur ist nur schematisch; N sollte viel höher liegen.

Wenden wir uns jetzt der B-Seite der Figur zu. Beim Tripelpunkte von B finden wir die gewöhnliche px-Schlinge, welche bei höherer Temperatur zusammenschrumpft und bei T_K verschwindet. Unterhalb T_B dagegen haben die px-Durchschnitte eine eigentümliche Gestalt; die Kurven fürs Gleichgewicht $L + F$ zeigen nämlich den Lauf,

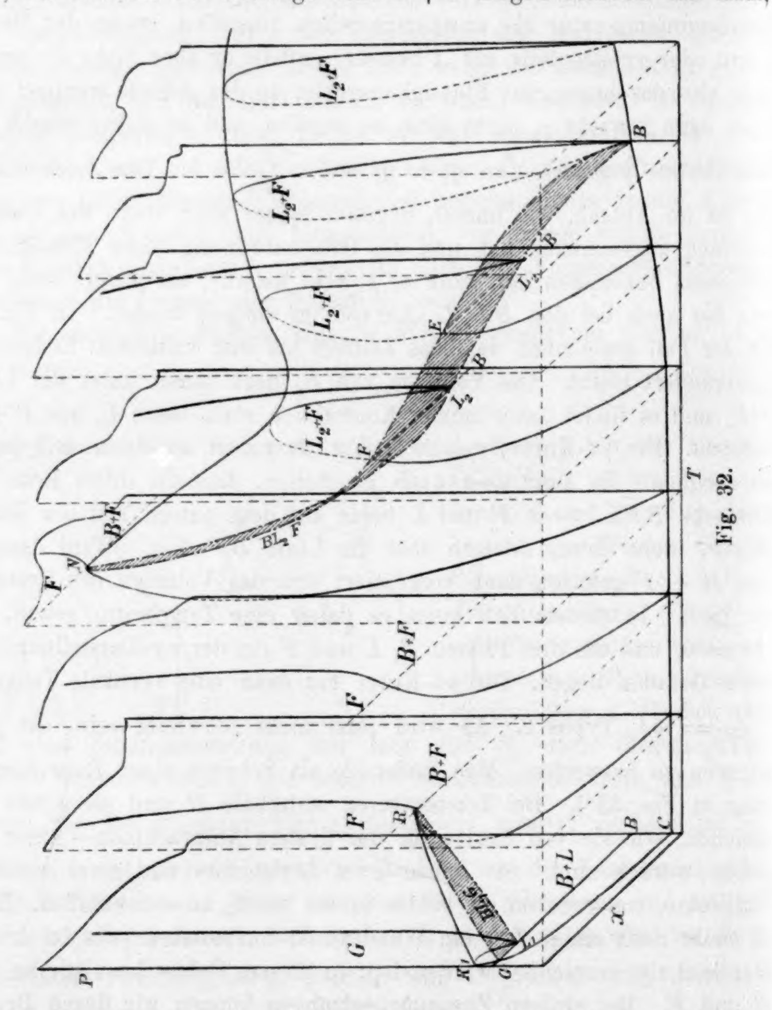


Fig. 32.

der im ersten Paragraphen schon angegeben und gezeichnet worden ist. Der untere Teil dieser Kurven ist metastabil, weil bei einem bestimmten Drucke der feste Stoff sich ausscheidet; unterhalb p_D ist daher festes $B + F$ der stabile Zustand. Nach fallender Temperatur zu verschiebt sich die Dreiphasendrucklinie nach höherm Druck; ihre beiden Schnitt-

punkte mit der Grenzkurve $L + F$ fallen schliesslich in einem kritischen Endpunkte zusammen. Die px-Kurve für $B + F$ hat dann wieder einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente. Auch von dieser Seite her sind wir jetzt im Gebiete angelangt, wo festes B nur mit der fluiden Phase F im Gleichgewicht sein kann.

Man kann daher folgendes beobachten: für Konzentrationen und Temperaturen, kleiner als (oder gleich) denen von R, einen kritischen Punkt einer ungesättigten (gesättigten) Lösung; bei zunehmender Temperatur und gleichem Druck Auflösung von immer mehr B; schliesslich eine homogene, fluide Phase als Endzustand. Konzentrationen, grösser als die von R, erlauben bei höhern Temperaturen nochmals das Entstehen von Flüssigkeit. Die kritischen Erscheinungen treten dann immer bei T_R auf, d. h. bei einer gesättigten Lösung. Nach erfolgter Temperaturzunahme findet dann die Umwandlung $B + F \rightarrow L_2$ statt, welche ganz ohne kritische Erscheinungen sich vollzieht, wie ausdrücklich bemerkt sei. Die beiden übrigbleibenden Phasen L_2 und F werden schliesslich auch identisch, so dass wieder eine Phase der Endzustand ist.

Wenn wir diese Verhältnisse nun so beschreiben, dann sehen wir eigentlich keinen Unterschied mit dem von Smits entdeckten Typus: Anthrachinon—Äther. Jedoch ist es jetzt Flüssigkeit L_1, welche bei T_R verschwindet, und Flüssigkeit L_2, welche bei höherer Temperatur erscheint; und es wirft sich die Frage auf, woher wir wissen, dass diese Flüssigkeiten nicht mischbar sind, obwohl doch die Erscheinungen selber sich nicht von denen des Systems Anthrachinon—Äther unterscheiden. Der Lauf der kritischen Kurve K_2N, der hohe Druck vom kritischen Endpunkte, die Gestalt der px-Kurven fürs Gleichgewicht $L_2 + F$ und die starke Steigung der Dreiphasenkurve BSN zeigen uns aber deutlich, dass wir es mit einem andern Falle zu tun haben, und dass die beiden flüssigen Phasen nicht mischbar sind[1]. Es ist aber, wenigstens im stabilen Gebiete, unmöglich, die beiden Phasen zusammen mit ihrem Dampfe im Gleichgewicht zu haben; sie sind nur mit einer festen Phase oder allein im Gleichgewicht zu erhalten. Nur dann, wenn es gelänge, die Ausscheidung der festen Phase zu umgehen, würden wir (bei Temperaturen unter R) die beiden Phasen nebeneinander und neben Dampf sehen können. Ich betone dieses ausdrücklich, weil es wegen der kontinuierlichen Übergänge zwischen L und F nicht unmittelbar ersichtlich ist, dass die dritte Phase keinen Dampf-, sondern einen Flüssig-

[1] Die tx-Darstellung ist aber genau dieselbe wie die vom System Anthrachinon-Äther.

keitscharakter hat. Wenn sich aber die flüssigen Phasen nicht unterkühlen lassen, dann muss man quantitative Versuche bei wechselnden Temperaturen und Drucken ausführen (Bestimmungen von den Kurven BSN und K_2N), um dem untersuchten System seinen Platz in einer der Klassen anweisen zu können. In besonders ungünstigen Fällen würde dieses vielleicht nicht zu einer Wahl führen: wenn nämlich die Kurve BSN die kritische schon schneiden würde, bevor ihr Wendepunkt erreicht wird, oder bevor die kritische Kurve ihr Minimum zeigt. Diese Lage ist aber nicht sehr wahrscheinlich.

Die Kurve BSN kann sich (zumal wenn S und R einander nahe liegen) bis zu Temperaturen unterhalb R fortsetzen, so dass T_N niedriger wird als T_R; unter R würden wir dann zwei Dreiphasendrucke finden (BL_1G und BL_2F), während es kein Gebiet geben würde, wo die L_1- oder L_2-Phasen nicht existenzfähig sind (wie es sonst zwischen R und N der Fall ist). Natürlich ist es weiter auch möglich, dass die Dreiphasenkurve sich umbiegt und die kritische nicht schneidet.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die fluiden Phasen auch den ersten Typus der kritischen Kurven zeigen können. Die pt-Darstellung für diesen Fall ist leicht aus Fig. 26 herzuleiten; man braucht nur die kritische Kurve ($L_1 = G$) die Dreiphasenkurve BL_1G statt die Kurve L_1L_2G schneiden, und die Kurven BL_2G und BL_2L_1 fliessend ineinander übergehen zu lassen, wie wir es in Fig. 28 getan haben. Eine Bestimmung eines tx-Schnittes für konstanten Druck oder der kritischen Kurve (Teil PN oder PM') wird uns zeigen, ob wir es mit diesem Falle oder mit dem vorigen zu tun haben. Zu weitern Bemerkungen gibt der neue Fall keinen Anlass.

Experimenteller Teil.

Das System: Diphenylamin—Kohlensäure.

Ausführung der Versuche.

Wie schon gesagt, ist es mir gelungen, den im letzten Abschnitt behandelten Fall am System Diphenylamin—Kohlensäure zu verwirklichen.

Die Anordnung der Versuche, welche mit Hilfe der Cailletetschen Pumpe ausgeführt wurden, war die gewöhnliche. Der Druck wurde mittels eines geschlossenen Luftmanometers gemessen, dessen

Angaben unter Benutzung der Berechnungen Brinkmans[1]) auf Atmosphären umgerechnet wurden. Das Versuchsrohr befand sich in einem rechteckigen Wasserbade, das etwa 12 Liter fasste; zwei Wände bestanden aus dicken gläsernen Platten. Es wurde mit einem Argandbrenner geheizt, während mittels eines Toluolregulators die Temperatur konstant gehalten wurde. Der Inhalt des Rohres wurde durch einen Kuenenschen elektromagnetischen Rührer gerührt; die Drahtspule, welche sich im Wasser bewegen musste, war in einem kupfernen Zylinder eingeschlossen, welcher, damit er ganz wasserdicht war, gänzlich zugelötet wurde. Die Zuleitungsdrähte wurden durch zwei lange kupferne Rohre geführt, welche einerseits am kupfernen Zylinder befestigt waren, anderseits überm Wasserniveau im Bade hinausragten. Die ganze Spule konnte mit der Hand oder mit einem Heissluftmotor[2]) auf und nieder bewegt werden. Das als Manometer dienende, sorgfältig kalibrierte Rohr wurde in bekannter Weise mit CO_2- und H_2O-freier Luft gefüllt; das Volumen, die Temperatur und das Barometer wurden abgelesen und hieraus das Normalvolumen berechnet. Das ebenfalls mit geätzter Millimeterteilung versehene und kalibrierte Versuchsrohr wurde in etwas abweichender Weise gefüllt, aber bevor ich diese beschreibe, will ich angeben, wie das benutzte Diphenylamin gereinigt wurde.

Von Merck bezogenes Diphenylaminum purissimum, das bei 52° schmolz, wurde einige Male erst aus Alkohol, dann aus Ligroin umkristallisiert, durch welche Operationen der Schmelzpunkt bis 52·8° stieg. Nach nochmaliger Umkristallisation war der Schmelzpunkt nicht geändert; ich habe deshalb dieses Amin als rein betrachtet und es weiter benutzt[3]). Es wurde nun geschmolzen und in Kapillarröhrchen aufgesogen, in welchen ich es wieder fest werden liess; dann erwärmte ich die Röhrchen sehr vorsichtig, und sobald das Amin an der Aussenseite zu schmelzen anfing, stiess ich die noch feste mittlere Masse schnell aus dem Röhrchen. In dieser Weise bekam ich kleine Zylinderchen Diphenylamin, welche leicht gewogen und ohne Verlust in das Versuchsrohr gebracht werden konnten. Nachdem dann auch der Rührer in das Rohr gesteckt worden war, wurde sein geschlossenes Ende in einem Wasserbade bis 60° erwärmt und das andere mit der Luftpumpe verbunden. Eventuell im Amin eingeschlossene Luft wurde in dieser Weise entfernt, während der Rührer, welcher sich im geschmolzenen

[1]) Dissertation Amsterdam 1904 oder Versl. Kon. Akad. van Wet. Amsterdam, Juni 1904, 758.

[2]) Dieser setzte auch einen Rührer im Wasserbade in Bewegung.

[3]) Die von andern Autoren angegebenen Schmelzpunkte sind 51°, 53°, 54°.

Amin befand, darin beim Abkühlen und Festwerden stecken blieb und also nicht beim Umkehren in den weiten Teil des Rohres herunterfallen konnte. Die Kohlensäure wurde aus geschmolzenem Natriumcarbonat und H_2SO_4 in einem zuvor ganz luftleer gepumpten Apparate entwickelt und wurde durch mit H_2SO_4 gefüllten Waschfläschchen und ein Rohr, das mit von H_2SO_4 befeuchteten Glasperlen versehen war, getrocknet; die Gasentwicklungs- und Trockenapparate waren aneinander geblasen und an eine Kahlbaumsche Pumpe angeschmolzen; zwischen beide war ein T-Rohr angebracht, an dessen einen Arm das Versuchsrohr befestigt werden konnte. Dieses geschah mittels eines Gummischlauches, welcher sich, um luftdichte Schliessung zu sichern, ganz unter Quecksilber befand. Zwölf Male wurde dann der ganze Apparat luftleer gesogen und Kohlensäure entwickelt; dieselbe war dann genügend luftfrei. Wenn jetzt — immer unterm Quecksilber — die Verbindung vom Rohr und Gasapparat unterbrochen wurde, strömte ein wenig Quecksilber ins Rohr ein und schloss dessen Inhalt von der Aussenluft ab. Auch jetzt wurden Volumen, Druck und Temperatur des Gases bestimmt, woraus seine Menge berechnet wurde.

Alle benutzten Thermometer wurden mit einem Normalthermometer von der Reichsanstalt verglichen; die Temperatur des Versuchsrohres war konstant innerhalb 0·05°, ausser bei den höchsten Temperaturen, bei welchen die Schwankungen einige Male 0·1° erreichten. Die Druckablesungen waren auf einige Zehntelmillimeter genau, was bei niedrigen Drucken ein Fehler von 0·02 bis 0·05 Atm. verursacht; bei 80 Atm. dagegen wächst der Fehler auf mehr als 0·1 Atm., bei 130 Atm. auf 0·3 Atm.[1]).

Bestimmung der Dreiphasenkurve ER (BL_1G).

Die Drucke und Temperaturen, bei welchen festes Diphenylamin im Gleichgewicht mit seiner Lösung in flüssiger Kohlensäure und deren Dampf ist, wurden, wie folgt, bestimmt. Nachdem das Wasserbad auf eine bestimmte Temperatur erhitzt war, welche dann konstant gehalten wurde, erhöhte ich den Druck, bis sich alle CO_2 kondensiert hatte, und das System nur noch aus festem Amin und seiner Lösung bestand. Während der Kondensation der Kohlensäure stieg der Druck gewöhnlich um 0·8 bis 1 Atm.; der mittlere Wert wurde für die Berechnung benutzt. Nun wurde der Dreiphasendruck nochmals, in umgekehrter

---

[1]) Für weitere Einzelheiten der Versuche sei auf meine Dissertation, S. 70 bis 79, verwiesen.

Richtung arbeitend, bestimmt; der Druck wurde erniedrigt, das Volumen vergrössert, wobei ich wieder ein Verdampfungsintervall beobachtete. Der jetzt erhaltene mittlere Wert war immer 0·4 bis 0·8 Atm. niedriger als der bei steigendem Drucke bestimmte; in der Tabelle und in der Figur findet man das Mittel von beiden angegeben, das ich als den richtigen Wert betrachtet habe. Zur Bestimmung des kritischen Endpunktes R wurde (bei einer niedrigern Temperatur) das Volumen so gewählt, dass Flüssigkeit und Dampf, so nahe wie möglich, den gleichen Raum ausfüllten; Temperatur und Druck wurden dann erhöht, bis sich die kritische Erscheinung zeigte. Nachdem dann die eine fluide Phase entstanden war, wurde das Volumen wieder etwas vergrössert, und bei fallendem Druck nochmals der kritische Punkt bestimmt; die Werte unterschieden sich um 0·4 Atm. In untenstehender Tabelle findet man die Temperaturen und zugehörigen Drucke der Dreiphasenkurve, welchen ich zur Vergleichung die Dampfspannungskurve von reiner Kohlensäure, wie sie von Brinkman bestimmt worden ist[1]), beigefügt habe. Die Zusammensetzung des zu diesem Versuch benutzten Gemisches war 55 Mol-% Amin, ausser bei den mit * versehenen Zahlen, wo sie 9 Mol-% betrug (Fig. 33).

Dreiphasenkurve BL_1G		Dampfspannungskurve CO_2		
t	p	t	p	
24·6°	62·7 A	24·24°	62·25 A	
*27·5	67·2	26·08	65·04	
27·6	68·3	28·46	68·84	
30·0	72·45	29·86	71·14	
*30·1	71·75	30·50	72·16	
31·0	73·6	31·12	73·1	Kritischer Punkt von CO_2
31·0	74·0	Wiederholung, einen Tag nach der vorigen Bestimmung		
31·6	74·5	Kritischer Endpunkt R bei steigendem p		
31·6	74·1	Kritischer Endpunkt R bei fallendem p		

Die Vergleichung der für die beiden Kurven gefundenen Werte lehrt uns, dass sie beinahe zusammenfallen, so dass es in der Figur nicht möglich war, die beiden Linien, deutlich getrennt, zu zeichnen. Ich habe daher die AK_1-Kurve, d. h. die Spannungskurve reiner CO_2, und die kritische Kurve K_1R weggelassen. Der kritische Endpunkt R ist aber deutlich vom kritischen Punkte K_1 der CO_2 unterschieden; R liegt 0·5° höher. Man sieht aus der Lage der beiden Kurven, dass Diphenylamin nur äusserst wenig in flüssiger Kohlensäure löslich ist, was auch schon aus der kleinen Differenz zwischen K_1 und R zu folgern

[1]) Dissertation Amsterdam 1904, 42.

war; die Erhöhung der kritischen Temperatur einer Flüssigkeit durch eine wenig flüchtige Substanz hat ja im allgemeinen einen grossen Wert. Wie ich gezeigt habe[1]), erhöht ein 0·01 Mol., in 100 g Kohlensäure gelöster Stoff deren kritische Temperatur um 3·86°; hieraus finden wir für die Löslichkeit von Diphenylamin in CO_2 bei der Temperatur von 31·6° und dem Druck von 74·3 Atm. $\frac{0\cdot5}{3\cdot86}\cdot 0\cdot01 = 0\cdot0013$ Mol pro 100 g CO_2 oder 0·2 (Gewichts)-%.

Bemerkt sei noch, dass deutlich beobachtet werden konnte, dass das Amin auch in der gasförmigen CO_2 löslich ist: lange bevor der Kondensationsdruck erreicht war, sah ich vom festen Amin hinabsteigende Schlieren; erniedrigte ich dann den Druck, dann bedeckte sich die ganze Rohrwand mit festem Amin, wodurch bewiesen wird, dass es im Gase gelöst enthalten war.

Bestimmung der Dreiphasenkurve BSN (BL_2F).

Die Bestimmung der zweiten Dreiphasenkurve (Gleichgewichte von festem B mit einer konzentrierten Flüssigkeit L_2 und einer fluiden Phase) wurde grossenteils mit einem Gemisch von 55 Mol-% ausgeführt, nur einige wenige Beobachtungen wurden, zur Kontrolle, mit anders zusammengesetzten Gemengen angestellt. Ehe ich meine Resultate mitteile, habe ich aber noch einiges über die verschiedenen Bestimmungsmethoden zu sagen. Die bei der Bestimmung der Kurve ER benutzte Methode hat für die jetztbesprochene Kurve nämlich einen grossen Nachteil: das Gleichgewicht stellt sich nur sehr langsam ein, selbst wenn sehr intensiv gerührt wird. Die Ursache davon ist wohl in der grossen Viskosität der Phase L_2, zumal bei den hohen Temperaturen oder niedrigen Drucken (sie besteht dann fast ausschliesslich aus geschmolzenem Amin), zu suchen. Als Beispiel sei die folgende Erscheinung genannt: vergrössert man das Volumen, was Verdampfung eines Teils der Flüssigkeit zur Folge haben muss, dann sieht man nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit Dampfblasen entstehen und aufsteigen; das Gleichgewicht wird also langsam erreicht, selbst wenn nur Flüssigkeit und Dampf anwesend sind. Ein andermal wurde beobachtet, dass während einer Stunde drei Phasen unter einem unveränderlichen Druck beisammen waren, welcher doch, wie sich später erwies, nicht der Dreiphasendruck war. Es ist daher fast unmöglich, das Dreiphasengleichgewicht durch Konstantbleiben des Druckes bei Volumenveränderung festzulegen.

---

[1]) Diese Zeitschr. loc. cit. oder Chem. Weekbl. 2, 691 (1905).

Meistens wandte ich darum eine Näherungsmethode an, welche aber auch einigermassen am selben Übel litt und sehr viel Zeit beanspruchte. Bei einer bestimmten Temperatur gab ich dem Druck einen solchen Wert, dass eine der Umwandlungen $L \rightleftarrows B + F$ eintrat,

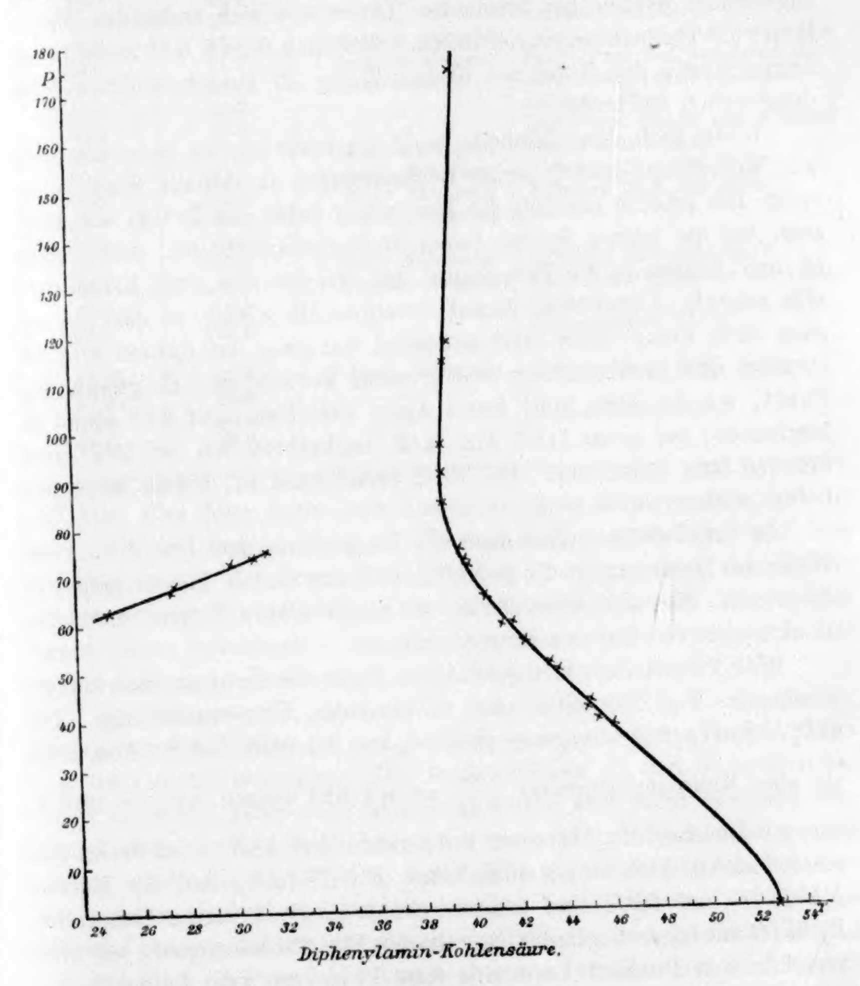


Fig. 33.

wozu oft eine beträchtliche Überschreitung des Dreiphasendruckes notwendig war. Hatte ich nun die drei Phasen beisammen, dann änderte ich den Druck und beobachtete, welche der beiden Umwandlungen stattfand, $L \rightarrow B + F$ oder $B + F \rightarrow L$, was ziemlich bald zu sehen ist. Im ersten Fall ist der herrschende Druck kleiner als der Drei-

phasendruck, im andern höher. Man findet also in dieser Weise zwei Drucke, zwischen welchen der gesuchte Dreiphasendruck gelegen ist, und man kann nun diese Drucke immer näher aneinander bringen, was bis auf 0·5 bis 1 Atm. gelingt. Genau die gleiche Arbeitsweise kann angewendet werden bei konstantem Druck und sich ändernder Temperatur: die Temperaturgrenzen liegen schliesslich 0·2 bis 0·3° auseinander. Immer wurde das Mittel der beiden Werte als Dreiphasendruck (oder -temperatur) betrachtet.

Wenn auch diese Methode wohl die beste ist, so habe ich doch, weil sie solange dauert, einige Beobachtungen in anderer Weise angestellt. Ich erhöhte nämlich die Temperatur (oder den Druck) sehr langsam, bis die letzten Spuren festen Stoffes verschwanden, kühlte dann ab und bestimmte die Temperatur, bei welcher das erste Kriställchen sich zeigte[1]). Unmittelbar darauf erwärmte ich wieder, so dass nur ein ganz klein wenig fester Stoff anwesend war, was das Rühren sehr erleichtert und auch ohnedem von grossem Vorteile ist. Es gelang, den Punkt, wo die letzte Spur festes Amin sich löste, auf 0·1° genau zu bestimmen; bei $p = 118{\cdot}5$ Atm. z. B. beobachtete ich bei 39·2° zwei Stunden lang festen Stoff; bei 39·3° verschwand er, indem lange und heftig gerührt wurde.

In der Tabelle findet man die Temperatur, den Druck und die Weise der Bestimmung; die gefundenen Werte sind in Fig. 33 graphisch dargestellt. Man sieht, dass alle die auf verschiedenen Wegen bestimmten Punkte sich der Kurve sehr gut einfügen.

Eine Vergleichung der gefundenen Figur mit der theoretisch vorausgesehenen (Fig. 28) zeigt eine vollkommene Übereinstimmung. Die BL_2F-Kurve fängt langsam steigend an; bei 38·8 und 88 Atm. zeigt sie eine Minimumtemperatur $\left(\frac{dp}{dt} = \infty\right)$, und danach läuft sie zurück. Ein px-Durchschnitt bei einer Temperatur über 38·8° wird daher, mit einer kleinen Abänderung (das Stück $F'CE'$ fehlt, und die Kurven $FF'E'H'$ und IEH sind kontinuierlich, da die kritische Temperatur $L_1 = G$ niedriger liegt) die Gestalt der Fig. 25 bekommen: bei zwei verschiedenen Drucken kann eine feste Phase mit zwei fluiden koexistieren. Obwohl ich nun eine solche Figur nicht bestimmen konnte, so gelang es mir doch zu beobachten, dass beim Zusammendrücken bis

[1]) Eine mögliche Verzögerung im Ausscheiden der festen Phase würde natürlich zu niedrige Werte finden lassen; sie erwies sich aber als sehr klein, 1—2°. Die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit vom Diphenylamin fällt ja bei 33—36°, wie Tammann (Kristallisieren und Schmelzen, S. 147) angibt.

Dreiphasenkurve BL_2F.

Temperatur	Druck	Bestimmungsweise	
46·0°	38·1 *A*	*p* durch Näherung	Konzentration 55% Amin für alle
45·0	43·4	„	Bestimmungen, bei welchen nichts
44·9	41·7	„	anderes bemerkt ist
44·9	41·2	*p* langsam steigend	Druck, bei welchem noch eine
43·5	51·2	*t* langsam steigend	Spur fester Stoff anwesend war
42·3	56·6	Konstante *p*	Einstellung des Dreiphasen-
41·4	59·7	„	druckes selber
40·5	65·6	„	Der Druck ändert sich während
40·0	72·3	*t* langsam steigend	zwei Stunden nicht
39·8	73·8	*p* durch Näherung	Zwischen 73·1 und 74·5°
38·9	85·0	*t* durch Näherung	Zwischen 38·8 und 39·0°
38·8	91·0	*t* langsam steigend	
38·9	96·4	„	
39·0	104·6	*t* durch Näherung	Zwischen 38·8 und 39·1°
39·0	103·8	*t* langsam steigend	Zehn Tage später als die vorige
39·3	118·5	„	Bestimmung
39·7	174·5	„	Konzentration 2·7%
43·65	49·8	*p* durch Näherung	Konzentration 3·1%
45·35	89·8	„	
41·8	59·4	„	} Konzentration 8·8%
39·6	75·8	„	

82 Atm. alles feste Amin (mit Ausnahme eines einzigen Kriställchens) sich mit der fluiden Phase in Flüssigkeit L_2 umwandelte, und dass nachher, wenn der Druck auf 105 Atm. gestiegen war, der hinterbliebene Kristall wieder wuchs und die Kristallisation der ganzen flüssigen Masse veranlasste. Der Endzustand war also festes Amin mit seiner Lösung in Kohlensäure ($B + F$ oder $B + L_1$ in Fig. 25).

Bei Temperaturen, höher als die von der Kurve BL_2F angegebenen, finden wir die Zustände $B + L_2$ oder $L_2 + F$ je nach der Konzentration des betrachteten Gemisches. Die beiden Phasen, L_2 und F, werden bei ihrer kritischen Temperatur identisch, welche aber nicht bestimmt werden konnte; die T_K vom Diphenylamin wird auf $\pm 500°$ zu schätzen sein (wenn wir die Regel anwenden, dass T_K 2 bis $2^1/_2$ mal die absolute Schmelztemperatur ist), während bei den weniger konzentrierten Lösungen die Drucke ganz enorm werden, wie aus der Tatsache, dass die beiden Phasen L_2 und F bei 39·7° und 174 Atm. noch einen beträchtlichen Dichteunterschied aufwiesen, erhellt. Der kritische Endpunkt N konnte deshalb gleichfalls nicht bestimmt werden. Links von der Kurve BL_2F koexistiert festes Amin mit einer fluiden Phase, und wir finden die px-Durchschnitte, welche zwischen R und N in Fig. 32 gezeichnet worden sind. Die px-Kurve liegt aber der CO_2-Seite so nahe, dass es unmöglich ist, sie zu bestimmen, wie wir im folgenden noch näher beleuchten

werden. Das Konzentrationsgebiet, in welchem retrograde Erstarrung[1]) auftreten könnte, wird daher auch nur sehr klein sein; ich habe die Erscheinung denn auch nicht beobachtet.

Bestimmung einiger Mischungsdrucke bei veränderlicher Temperatur.

Die gefundene Dreiphasenkurve liefert an sich schon einen genügenden Beweis für die Richtigkeit der gegebenen Betrachtungen und zeigt, dass Diphenylamin + Kohlensäure ein System mit beschränkter Mischbarkeit im flüssigen Zustande ist. Es kam mir dennoch erwünscht vor, noch etwas mehr Zahlenmaterial zu sammeln. Die Versuche, px- oder vx-Figuren zu bestimmen, hatten aber nicht den gewünschten Erfolg. Wohl wurde der schon aus den vorigen Versuchen gezogene Schluss nochmals bestätigt, aber die Lage der Kurven erwies sich als sehr ungünstig und machte, wie wir bald sehen werden, eine genaue Bestimmung unmöglich.

Um Punkte einer px- oder vx-Kurve zu finden, haben wir bei bestimmter Temperatur und Konzentration den Druck so lange zu erhöhen oder zu erniedrigen, bis der heterogene Zustand einem homogenen Platz macht. Da es vorauszusehen war, dass dieses im Gebiet der zwei Flüssigkeiten nicht (man erinnere sich des steilen Laufes der HKI-Kurve in der Fig. 17 u. a.) ohne Anwendung sehr hoher Drucke gelingen würde, versuchte ich ein Gemenge von 2·7 Mol-% Amin und 97·3 % CO_2. Bei konstanten Drucken (bis 150 Atm. steigend) erhitzte ich dieses System von 30 bis 90°, ohne dass es homogen wurde; immer waren flüssig oder fest + fluide beisammen. Die px-Kurve für Amin + fluide Phase läuft daher bei Drucken von 30 bis 150 Atm. und unter der Temperatur von N bei kleinerer Konzentration als 2·7 %. Dasselbe gilt für Temperaturen über N von der px-Kurve für die Lösung von Amin in flüssiger CO_2.

Dieser Befund nötigte mich, eine noch verdünntere Lösung zu untersuchen. 3·9 mg Amin wurden gewogen und ins Rohr gebracht; dieses wurde danach mit 39·2 ccm (0·1° Atm.) oder 76·8 mg CO_2 gefüllt, so dass die Zusammensetzung 1·3 % Amin und 98·7 % CO_2 betrug. Mit diesem Gemische gelang es mir nun, bei einigen Temperaturen die Flüssigkeit L_2 ganz in der fluiden Phase zu lösen und also das ganze System homogen zu machen. Es musste aber bei dieser einen Lösung

[1]) Smits, loc. cit. Beim System Äther-Anthrachinon wurde die Erscheinung im Gegenteil in sehr grossem Massstabe beobachtet.

bleiben: ein noch verdünnteres Gemisch würde nicht genügend genau herzustellen gewesen sein, da ja ein sehr kleiner Fehler in der Konzentration sehr grosse Änderungen im Druck hervorruft; eine konzentriertere Lösung dagegen würde bald wieder zu hohe Drucke gegeben haben. Hatten die Versuche mit dieser Lösung daher nur wenig Bedeutung für die Bestimmung der px-Kurven, so gaben sie doch einige Auskunft über andere Fragen. In erster Linie zeigten sie, dass die Löslichkeit von Diphenylamin in CO_2 bei Temperaturen über 40° und unter hohem Druck (mehr als 100 Atm.) zwischen 1·3 und 2·7 Mol-% oder 4·8 und 9·8 Gewichts-% liegt. Noch wichtiger aber ist die zweite Folgerung, die wir aus den Messungen ziehen können, und für welche sie in untenstehender Tabelle vereinigt sind:

L_2 löst sich in F.

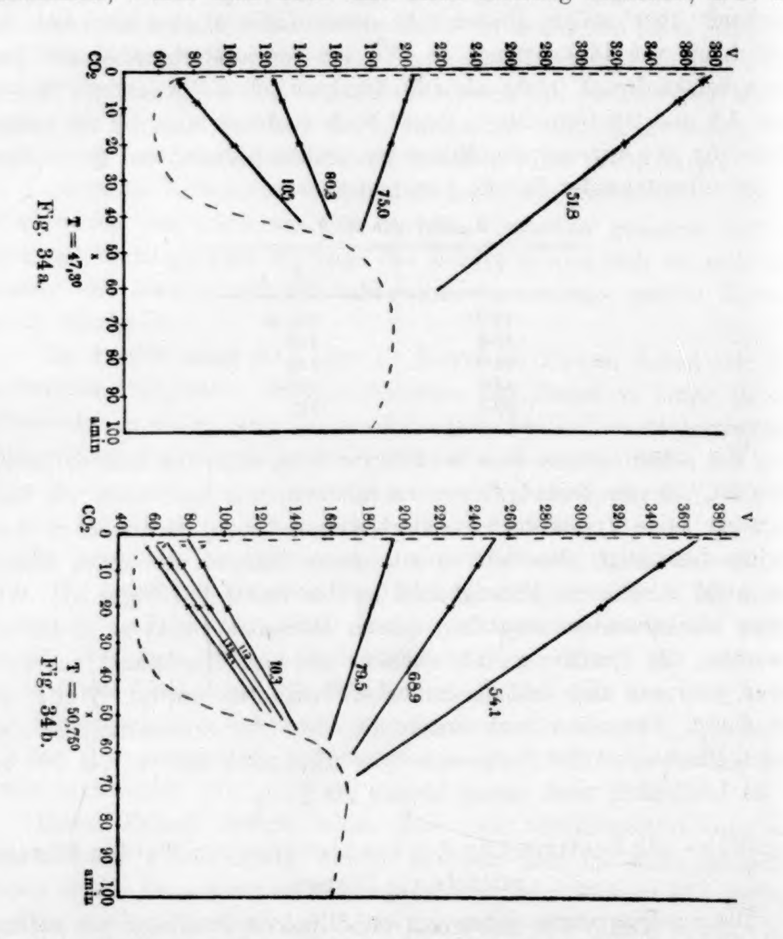
t	p
46·8°	162 A
45·4	152
44·0	140
42·8	134·5
40·1	122

Wir sehen hieraus, dass bei höherer Temperatur ein höherer Druck nötig ist, um die beiden Phasen zu mischen, was uns, wenn wir hier auch gar keine kritischen Punkte bestimmt haben, doch wohl zu dem Schluss berechtigt, dass wir es mit einem Beispiel der ersten Klasse von nicht mischbaren Flüssigkeiten zu tun haben (pt-Figur 8). Wir hatten also einen (metastabilen) untern kritischen Punkt zu erwarten; Versuche, die Systeme zu unterkühlen und den Mischpunkt zu realisieren, schlugen aber fehl, da immer Kristallisation auftrat. Weiter ist aus diesen Versuchen noch ersichtlich, dass die Konzentrationen der beiden Phasen mit der Temperatur sich nicht stark ändern; bei 90° ist ja die Löslichkeit noch immer kleiner als 2·7 %.

Versuche zur Bestimmung der koexistierenden fluiden Phasen mittels vx-Figuren.

Die vx-Diagramme geben uns ein Mittel an die Hand, um auf indirekter Weise die Konzentrationen der beiden Phasen L_2 und F bei sich verändernden Temperaturen und Drucken näherungsweise zu bestimmen. Betrachten wir nämlich zwei heterogene Systeme von verschiedener Zusammensetzung bei gleicher Temperatur und Druck, dann koexistieren in beiden Systemen derselbe Dampf und dieselbe Flüssigkeit. Der Punkt nun, der ein solches zweiphasiges Gebilde in der vx-

Darstellung repräsentiert, liegt, wie wir wissen, auf der Geraden, welche die beiden Phasen vereinigt, der sog. Nodenlinie. Und sobald wir nur zwei Punkte auf dieser Linie kennen, können wir sie zeichnen, und wissen wir, auf welcher geraden Linie die Punkte, welche die koexistierenden Phasen darstellen, liegen müssen. Um diese nun ganz zu bestimmen, würde man noch eine dritte Messung brauchen, z. B. die



T = 47,3°
Fig. 34 a.

T = 50,75°
Fig. 34 b.

des Dampfvolumens allein. Mit dieser ist jedoch der Nachteil verknüpft, dass die Beobachtungsfehler, welche ohnehin ziemlich gross sind, stark vergrössert in das Resultat übergehen; ich kam denn auch öfters bei einer solchen Berechnung zu absurden Resultaten, weshalb ich die Rechnungsweise übergehen werde. Ich habe daher auch durch die Volumenmessungen nicht zu meinem Ziele, die Konzentrationen zu be-

stimmen, gelangen können. Einige Anhaltspunkte über die Zusammensetzung der beiden Phasen lassen sich aber aus meinen Zahlen auf graphischem Wege noch wohl gewinnen. Zeichnen wir bei einer bestimmten Temperatur die verschiedenen Nodenlinien für verschiedene Drucke, dann können wir unter Berücksichtigung der Eigenschaft, dass die Nodenlinien einander nicht schneiden können, wenigstens einiger-

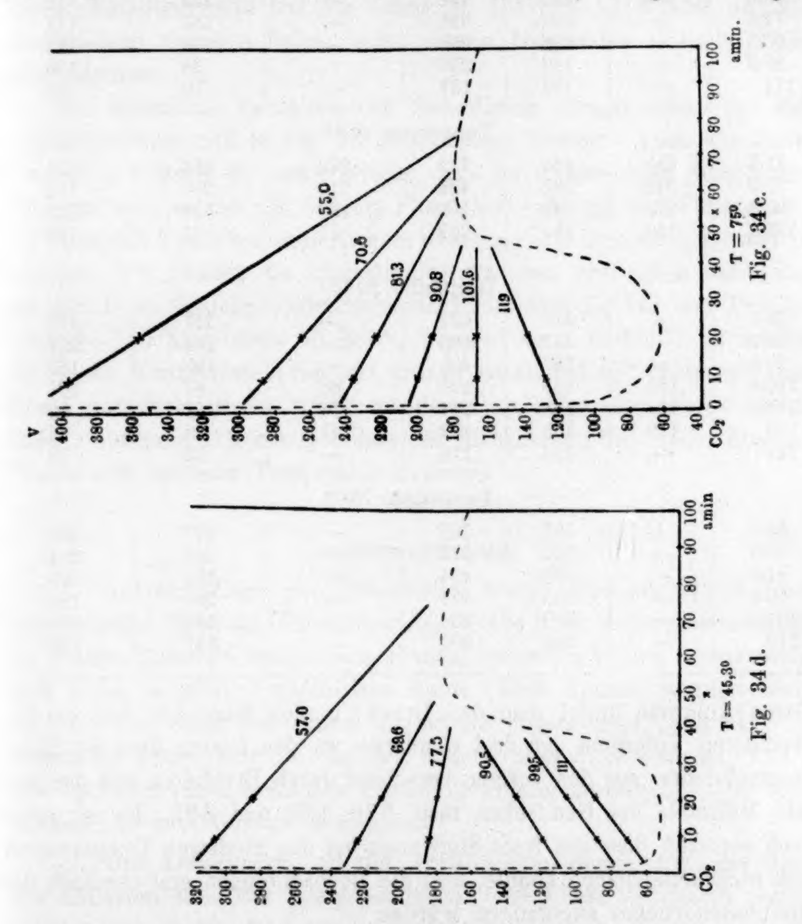


Fig. 34c.

Fig. 34d.

massen den Lauf der Binodalkurve und also die koexistierenden Phasen angeben. Für vier Temperaturen gebe ich daher die gefundenen Volumenwerte bei drei verschiedenen Zusammensetzungen in folgender Tabelle, deren graphische Darstellung die Fig. 34 ist.

Die Zusammensetzungen waren: 3·1 Mol-% Amin und 96·9 % CO_2; 8·8 % Amin und 91·2 % CO_2; 20·4 % Amin und 79·6 % CO_2. In der

Druck	Volumen 3·1% Millimol	Volumen 8·8% Millimol	Volumen 20·4% Millimol	Molvolumen 3·1% Millimol	Molvolumen 8·8% Millimol	Molvolumen 20·4% Millimol
			Temperatur 45·3°.			
57·0 *A*	—	591	631	—	306	284
69·6	—	432	468	—	224	211
77·5	—	353	398	—	183	179
90·5	—	228	298	—	118	133
99·5	—	169	236	—	88	105
111	—	136	197	—	70	88
			Temperatur 47·3°.			
51·8	655	688	719	372	356	324
75·0	370	385	426	210	200	192
90·3	229	249	308	130	129	139
105·1	135	157	227	77	81	102
			Temperatur 50·75°.			
54·1	—	670	692	—	347	312
68·9	—	467	503	—	242	227
79·5	—	366	405	—	190	183
110·3	155	168	225	88	87	101
119	134	148	204	76	77	92
129	119	133	192	67	69	86
144	—	123	176	—	63	79
			Temperatur 75·0°.			
55·0	—	767	792	—	397	357
70·6	—	553	589	—	287	264
81·3	—	455	494	—	236	223
90·8	—	385	427	—	200	192
101·6	—	320	368	—	166	166
119	—	244	304	—	127	137

ersten Kolumne findet man den Druck; in den folgenden drei die beobachteten Volumina der drei Gemische; in den letzten drei die Molekularvolumina, aus den vorigen berechnet durch Dividieren mit der Anzahl Millimole des Gemisches, resp. 1·76, 1·93 und 2·22. Es sei zuvor noch bemerkt, dass der feste Stoff auch bei den niedrigen Temperaturen sich nicht ausscheiden konnte, weil die Beobachtungen erst oberhalb des Dreiphasendruckes angefangen wurden.

Die Messungen mit dem 3·1%igen System, welche wegen Zerspringen des Rohres nicht fortgesetzt werden konnten, gaben Punkte, welche, wenn nicht auf, doch jedenfalls sehr nahe der durch die beiden andern Punkte gezogenen Geraden liegen. Nur bei den höchsten Drucken, wo die Beobachtungsfehler auch am grössten sind, sind die Abweichungen von mehr Bedeutung.

Aus den Figuren sehen wir deutlich, wie die Nodenlinien ihre Richtung ändern: haben sie erst den gewöhnlichen Lauf, nämlich das grösste Volumen an der CO_2-Seite, so wird ihre Steigung immer schwächer, und zuletzt kehren sie ganz um und laufen nach unten nach der CO_2-Seite. Es muss daher einen Druck geben, bei welcher die Nodenlinie horizontal ist, und die beiden Phasen das gleiche Molekularvolumen haben. Zufälligerweise traf ich dieses bei 75° und 101·6 Atm. an; alle zweiphasigen Systeme haben unter diesen Umständen dasselbe Molekularvolumen.

Das gefundene Verhalten der Nodenlinien stimmt genau mit dem vorhergesehenen und in Fig. 29 gezeichneten überein. Auch aus diesen Versuchen folgern wir daher wieder, dass im untersuchten System eine Falte auftritt, welche die Gebiete Flüssigkeit—Dampf und Flüssigkeit 1—Flüssigkeit 2 (mit kontinuierlichem Übergang von dem einen ins andere) umfasst. Wir können die Binodalkurve trazieren und sehen dann, dass die mit F im Gleichgewicht stehende Flüssigkeit L_2 bei den Drucken von 80—100 Atm. etwa 50 Mol-°/₀ Diphenylamin enthält. Es scheint, als ob die Konzentration bei 50° grösser ist als bei 45° (unter gleichem Druck natürlich, dieses würde zu derselben Folgerung führen als die Tabelle auf Seite 313, nämlich dass die Mischbarkeit der beiden flüssigen Phasen mit fallender Temperatur zunimmt.

Zusammenfassung.

1. Auf Grundlage der Phasenlehre wurde eine allgemeine Übersicht gegeben über die Gleichgewichte, welche in Systemen zweier Stoffe im fluiden Zustande vorkommen können, wenn die beiden Komponenten sich nicht in allen Verhältnissen lösen. Drei Klassen wurden unterschieden: in einer von ihnen nimmt die gegenseitige Löslichkeit bei steigender Temperatur ab. In den andern aber nimmt sie zu, und es gibt entweder einen kritischen Punkt für Flüssigkeit—Dampf oder einen solchen für zwei flüssige Schichten.

2. Die Änderungen, in der entwickelten Darstellung, die durch das Auftreten einer der Komponenten als feste Phase verursacht werden, wurden untersucht. Jetzt erwies es sich als nötig, vier Klassen zu unterscheiden.

3. Im System Diphenylamin—Kohlensäure wurde ein Beispiel eines der vorhergesehenen Fälle gefunden. Die Dreiphasenkurven und ein kritischer Endpunkt wurden bestimmt und hatten die erwartete Lage.

4. Es wurden mit demselben System noch einige weitere Beob-

achtungen gemacht, welche darauf hinweisen, dass die Mischbarkeit mit steigender Temperatur abnimmt.

5. Für die Zusammensetzung der koexistierenden fluiden Phasen wurden angenäherte Werte erhalten. Es war aber der ungünstigen Konzentrationsverhältnisse wegen nicht möglich, mehr und genauere Zahlen zu erhalten.

Ich ergreife gern die Gelegenheit, um auch hier meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Bakhuis Roozeboom, meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch Herrn Dr. A. Smits bin ich für bereitwilligst erteilten Rat beim experimentellen Teile zu Dank verpflichtet.

Amsterdam, Anorg. Chem. Laborat. der Universität.

Über die Ursache der katalytischen Wirkung der Wasserstoff- und Hydroxylionen auf hydrolytische Reaktionen.

Von

Paul Rohland.

Der Grundgedanke dieser Hypothese ist, dass als Ursache der Hydratationsbeschleunigung die Bildung von nicht dissociierten, sehr reaktionsfähigen, weil in statu nascendi befindlichem Wasser anzusehen ist, das aus dem Hydroxylion des Wassers und dem Wasserstoffion der Säure oder dem Wasserstoffion des Wassers und dem Hydroxylion der Basis entstanden ist[1]).

Nach dem Gleichgewichtsgesetz von der Konstanz des Produktes der $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen des Wassers tritt eine Konzentrationsänderung und infolgedessen ein Mangel an diesen Ionen nicht ein, da der Verbrauch aus dem nicht dissociierten Wasser stets ersetzt wird.

In dem Jahrbuch der Elektrochemie[2]) für 1904 erhebt der Referent des betreffenden Kapitels den Einwand gegen die Hydratation der Ionen des Wassers, dass sie wegen ihrer grossen Beweglichkeit als sehr wenig hydratisiert angesehen werden müssen[3]).

Indessen ist dagegen zu sagen, dass nach meiner Darstellung die Ionen des Wassers nicht dauernd als hydratisiert angenommen werden müssen, sondern dass das entstandene, nicht dissociierte Wasser sogleich mit dem zu hydratisierenden Stoffe sich verbindet.

Aus dieser Annahme finden alle beobachteten Tatsachen eine angemessene und befriedigende Deutung; auf diese Weise erklärt es sich, dass der Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit ohne Zusatz von Säuren oder Basen als positiven Katalysatoren ein sehr geringer ist, weil die Konzentration der $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen eine sehr kleine ist. Sobald aber

---

[1]) Diese Zeitschr. **41,** 6 (1902).

[2]) Jahrbuch für Elektrochemie. Berichte für die Fortschritte des Jahres 1902. 9. Jahrgang.

[3]) Fr. Kohlrausch, Ber. d. kgl. preuss. Akad. d. Wiss. 572 (1902).

durch solche Zusätze ihre Konzentration erhöht wird, ist die Bildung von reaktionsfähigem, in statu nascendi befindlichem Wasser möglich.

Je grösser aber die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen der Säure oder der OH'-Ionen der Basis geworden ist, um so rascher muss nach dem Grundgesetz[1]), das aussagt, dass ein Stoff, je konzentrierter er ist, um so grössere Tendenz besitzt, sich in einen andern zu verwandeln, die Bildung des reaktionsfähigen Wassers vor sich gehen.

Daraus lässt sich ableiten, dass die Säuren und Basen in der Reihenfolge, in der sie sich nach dem Grade ihrer elektrolytischen Dissociation einordnen, die Hydratationsgeschwindigkeit beeinflussen, weil ihre Beschleunigung proportional der Konzentration der Wasserstoff- oder Hydroxylionen der Säure oder Basis erfolgen muss.

Auch ein zweiter Einfluss auf die Hydratationsgeschwindigkeit dieser Reaktionen, der von S. Arrhenius so dargestellt worden ist, dass durch Gegenwart anderer Ionen die katalytische Wirksamkeit der $H^{\cdot}$-Ionen gesteigert wird[2]), findet hierdurch eine zureichende Deutung.

Alle Stoffe, die auf irgend eine Weise die Konzentration der $H^{\cdot}$- oder OH'-Ionen vermehren[3]), müssen die Bildung des besonders reaktionsfähigen Wassers, das die Beschleunigung herbeiführt, unterstützen. A. A. Noyes und G. V. Sammet sind der Ansicht, dass das Wasserstoffion als Wasserüberträger wirkt, und dass diese Überträgerwirkung eine der reinsten Arten von katalytischer Wirkung sein kann[4]). Dieser Satz kann auch auf die Wirkung des Hydroxylions übertragen werden.

Vielleicht hängen Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit und Auftreten eines in statu nascendi befindlichen Wassers auch bei andern Reaktionen ursprünglich zusammen; denn es scheint ein enger Zusammenhang zwischen dem als besonders reaktionsfähig gekennzeichneten Zustand und der Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch positive Katalysatoren zu bestehen[5]).

---

[1]) Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie.
[2]) W. Nernst, Theoretische Chemie.
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **28**, 76 (1899).
[4]) Diese Zeitschr. **41**, 22 (1902).
[5]) Chem.-Zeitg. **28**, 91 (1904).

Technische Hochschule Stuttgart.

Beiträge zur Elektrochemie der Jod-Sauerstoffverbindungen.

Von

Erich Brunner.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.)

Abkürzungen:

Rk = Reaktion. RG = Reaktionsgeschwindigkeit.
Kz = Konzentration. DK = Diffusionskoeffizient.
StSpK = Strom-Spannungskurve.

Zur Bezeichnung des Plurals wird n an die Abkürzung gehängt.
Was Zusammensetzungen betrifft, so bedeutet z. B.:
Kz-Polarisation Konzentrationspolarisation.

Während einer Untersuchung über die kathodische und anodische StSpK bei der Elektrolyse von schwach sauren Jod-Jodkaliumlösungen, die im Laufe dieses Jahres in dieser Zeitschrift erscheinen soll, und auf die ich hier durch das Zeichen *) verweisen werde, habe ich auch einige teils nur zur rohen Orientierung dienende Versuche gemacht, bei denen elektrolytische Bildung und Zersetzung von Jodsauerstoffverbindungen stattfand, und die ich wegen Verzögerung in der Redaktion der Hauptarbeit hier gesondert veröffentliche.

Untersuchungsmethode war ausschliesslich die Aufnahme von StSpKn; ein stationärer Zustand wurde fast immer schnell erreicht. Während des Durchgangs eines gemessenen Stromes durch die gerührte Lösung zwischen zwei Platinelektroden wurde die Spannung zwischen der kleinern, der „Beobachtungselektrode“[1]) und einer in deren Ebene neben ihr befindlichen stromlosen „Hilfselektrode“ durch Kompensation gemessen. Unter „Polarisation“ verstehe ich stets diese Spannung, die ja gleichzeitig mit dem Strom Null wird. Wegen aller weitern Einzel-

[1]) Sie war auf der Rückseite und den Rändern mit isolierender Masse überzogen, Grösse verschieden. Die grössere, die „Gegenelektrode“ hatte 14 qcm auf jeder Seite.

heiten der Versuchsanordnung und -ausführung verweise ich auf die angekündigte ausführlichere Arbeit, in der alles ebenso gemacht wurde.

Zum bessern Verständnis sei ein

Kurzer Überblick über die Ergebnisse der Hauptarbeit

vorausgeschickt. Alle Lösungen waren normal an Chlorkalium, um ihren Widerstand zu verkleinern und elektrolytische Überführung der reagierenden Ionen auszuschliessen, und an HCl meist 1—10-mln (millinormal). Der KJ-Gehalt schwankte zwischen 5- und 100-mln, der Jodgehalt zwischen 0·7-mln an J_2 und fast Sättigung.

Alle StSpKn, kathodisch bis zur völligen Verarmung des Jods an der Elektrode[1]), anodisch bis zur Abscheidung festen Jods, entsprachen sehr gut der Annahme, dass sich das der Elektrodenspannung entsprechende Gleichgewicht an der Elektrode momentan einstellt, dass die Polarisation gegeben ist als[2]):

$$\varepsilon = 0{\cdot}029 \log \frac{[J']^2 \cdot [J_2]_0}{[J']_0^2 \, [J_2]},$$

wo $[J']$ und $[J_2]$ die Kzn in der Lösung, $[J']_0$ und $[J_2]_0$ die an der Elektrode sind; dass also nur Kz-Polarisation herrscht oder die Stromstärke bei gegebener Spannung nur durch Diffusion bestimmt ist. Doch übersteigt die beobachtete Spannung die berechnete um einen bei den verdünntesten Lösungen nur wenig, bei den stärksten aber recht viel im Verhältnis zur Spannung ausmachenden Betrag Iw, wo I die Stromstärke und w der durch Spannungsabfall im Elektrolyten bedingte „scheinbare Widerstand" zwischen Beobachtungs- und Hilfselektrode ist. w stimmt mit dem mit Wechselstrom ermittelten Wert w_0*) nur an den Stellen der StSpK gut überein[3]), wo die Kurve (Abszisse Spannung, Ordinate Stromstärke) steil verläuft, wo also der Differentialquotient $\frac{d\varepsilon}{dI}$, den man Polarisierbarkeit nennen kann, klein ist. Mit zunehmenden Werten von $\frac{d\varepsilon}{dI}$ steigt w, und zwar ist für eine gegebene Anordnung $\frac{w}{w_0}$ innerhalb der Fehlergrenzen eine Funktion von $\frac{d\varepsilon}{dI}$ allein, unabhängig von der Lösung und natürlich auch der Rührgeschwindigkeit.

---

[1]) Wie ich kürzer statt „Verarmung der an die Elektrode grenzenden Flüssigkeitsschicht an Jod" sagen will. Die dann herrschende Stromstärke nenne ich den kathodischen Grenzstrom I_1.

[2]) Natürlich mit Berücksichtigung der J_3'-Bildung; die Temperatur war stets 20°.

[3]) Doch auch $\varepsilon_{\text{beob.}} - Iw_0$ übersteigt $\varepsilon_{\text{ber.}}$ selten um mehr als einige Millivolt oder 10%, ausser bei kathodischen Strömen, die dem Grenzstrom nahekommen.

Für dies Steigen von w, das übrigens am blanken Platin beträchtlich grösser als am platinierten war, werde ich*) zwei Erklärungsversuche bringen und es sehr wahrscheinlich machen, dass es nicht etwa auf langsamem Verlauf einer chemischen Rk beruht, über die der elektrochemische Vorgang geht. Der durch den Sauerstoffgehalt der Lösungen (mein Versuchsgefäss gestattete keinen völligen Luftabschluss) gelieferte Stromanteil könnte die Abweichung auch erklären, er erwies sich aber durch besondere Versuche entgegen der Angabe von Sackur[1]) als so unerheblich, dass er selbst für diese subtilern Verhältnisse nicht entscheidend ins Gewicht fällt, und ich vermute daher, dass die „lufthaltige neutrale Lösung", mit der Sackur Kurve 1 seiner Fig. 2 erhielt, Jodat enthielt.

Die im folgenden zu beschreibenden Versuche wurden alle an so verdünnten Lösungen angestellt, dass der Abzug von Iw nur eine kleine Korrektion der Spannung darstellt; da die genauen Spannungswerte rechnerisch nicht benutzt werden, so habe ich diese Korrektion meist nicht angebracht. — Auch hier war die Lösung stets normal an KCl, wo nichts anderes gesagt ist. Als Einheit der Kz dient die millinormale (abgekürzt mln), als Einheit der Stromstärke das Milliampère (MA). Versuchstemperatur war stets 20° innerhalb der jeweilig erforderlichen Genauigkeit (selten Abweichungen bis zu einem Grad); nötigenfalls wurde die Stromstärke mit dem für den kathodischen Grenzstrom in Jod-Jodkaliumlösungen*) gefundenen Temperaturkoeffizienten 2% korrigiert, was für die kleine Korrektion auch da ausreicht, wo die Gültigkeit dieses Wertes nicht erwiesen ist.

Oxydation saurer Jod-Jodkaliumlösungen über das Jod hinaus.

In den Lösungen, an denen die eben genannten Ergebnisse erhalten wurden, liess sich die anodische StSpK wegen der Abscheidung festen Jods nicht bis zur völligen Verarmung des J' beobachten. Aber mit noch verdünntern Lösungen, wo bei völliger Verarmung an J' die Kz des Jods an der Anode noch nicht über die Löslichkeit im reinen Lösungsmittel (hier normale KCl-Lösung) gestiegen ist, wurden die in Fig. 1 gezeichneten Kurven erhalten[2]). Anodische Ströme, d. h. solche, wo die Beobachtungselektrode Anode ist, und anodische Polarisationen

[1]) Diese Zeitschr. 54, 643 (1906).

[2]) Der I-Masstab gilt für Kurve 1, für Kurve 2 ist er doppelt so gross. Elektrode platiniert, doch durch Berührung mit dem Jod „vergiftet", wie das Ausbleiben stürmischer H_2O_2-Zersetzung durch ein solches Platinblech beweist. Kurve 1 wegen der Temperatur, die bis 21·2° stieg, korrigiert. Kathodisch fallen beide Kurven praktisch zusammen. Mit der Spannung wurde mehrmals auf- und abgegangen.

sind, wie bei allen meinen Versuchen, positiv, kathodische Ströme und Polarisationen negativ gezählt[1]).

Bei etwa 0·12 Volt anodischer Polarisation verlaufen die Kurven fast horizontal; aus dieser Potentiallage und dem Verhältnis der dort

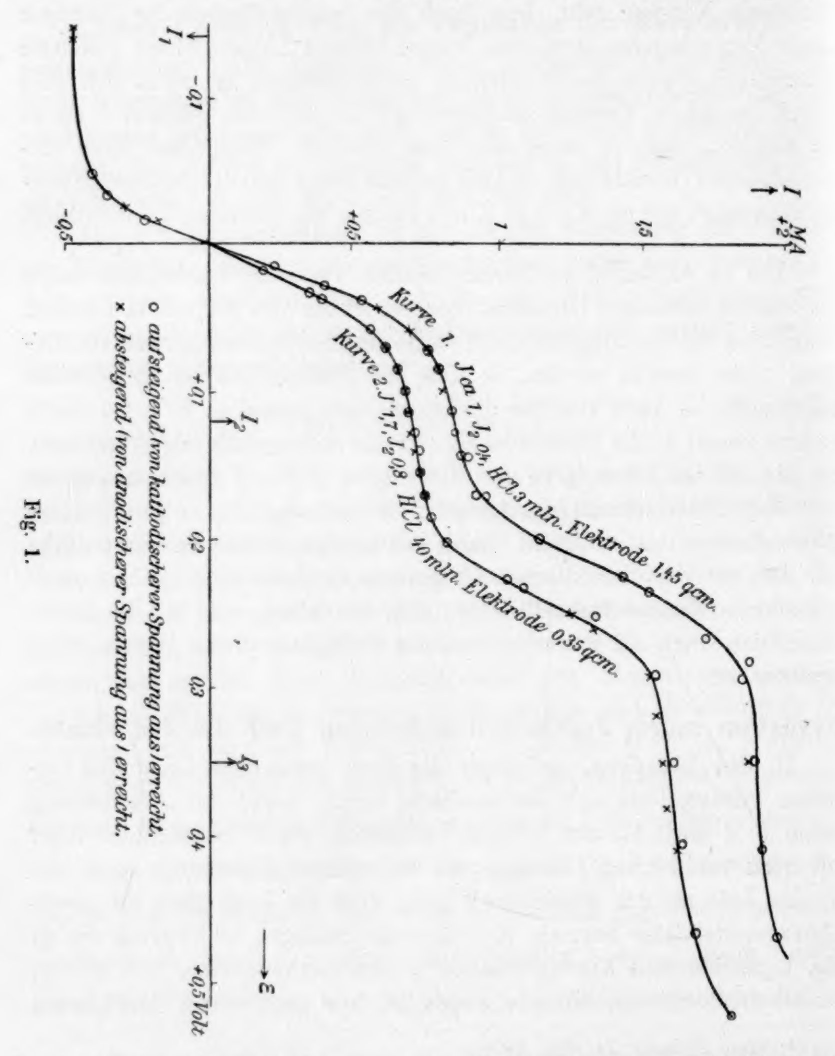


Fig. 1.

herrschenden Stromstärke zum kathodischen Grenzstrom*) folgt mit ziemlich grosser Sicherheit, dass unter diesen Bedingungen an der Elek-

[1]) Vergl. die Vorschläge von Luther, Z. f. Elektroch. 11, 780 (1905), ferner Luther und Inglis, Diese Zeitschr. 43, 203, Fussnote [2] (1903).

trode nicht mehr merklich J' und J_3', aber auch noch kein Oxydationsprodukt des Jods vorhanden ist. Dass die Kurve auch im Wendepunkt merklich ansteigt, beruht vielleicht nur auf der ungleichförmigen Strom- und Potentialverteilung über die Elektrode, die sich auch bei andern Beobachtungen geltend machte*). Hier wird sie so wirken: an einem Teil der Elektrode ist die Verarmung an J' schon bei kleinerer beobachteter Spannung eingetreten als an einem andern Teil, und ehe sie auch hier erreicht ist, hat dort schon die weitere Oxydation begonnen. Der kathodische Grenzstrom erleidet eine solche Verwaschung nicht, da hier das zu einem neuen Vorgang nötige Potential noch zu fern ist. — Es ist sehr plausibel, dass im Wendepunkt die Stromstärke so gross ist, als wäre überall die Verarmung an J' eben vollendet; diese Stromstärke nenne ich den ersten anodischen Grenzstrom I_2.

Bei steigender Spannung steigt der Strom bald weiter und erreicht bei etwa 0·33 Volt anodischer Polarisation wieder einen bis fast 0·45 Volt konstant bleibenden Betrag, den ich den zweiten anodischen Grenzstrom I_3 nennen will. Da Jod bei kleinerm Oxydationspotential weiter oxydiert wird, als Chlor (aus dem KCl) oder O_2 frei wird, kann sichs nur um Oxydation sowohl des Jodids als des Jods handeln, und zwar nach allem, was wir wissen, zunächst zu unterjodiger Säure. Diese kann beim Wegdiffundieren von der Anode entweder mit den entgegenkommenden J-Ionen und den H-Ionen Jod bilden, ohne sich vorher verändert zu haben, oder sie kann schon teilweise in Jodsäure, bzw. Jodation übergegangen sein, das seinerseits in der Lösung durch Jodwasserstoff zersetzt wird. Welcher Fall vorliegt, darüber kann die Grösse von I_3 Aufschluss geben. Nehmen wir zunächst an, Jodatbildung komme nicht in Betracht. Wir haben Grund anzunehmen, dass, wenn I_3 fliesst, die Kzn von J', J_2 und J_3' an der Elektrode gleichzeitig Null werden[1]. Fallen alle Kzn linear in der ganzen Diffusionsschicht, so gilt folgendes: Es diffundiert ebenso viel Jod in Form von J_2, J_3' und J_2Cl'[2]) zur Elektrode wie beim kathodischen Grenzstrom, und ein Mol J_2 nimmt, wie dort zwei negative, so hier zwei positive Elektrizitätsquanta auf, nach der Gleichung:

$$J_2 + 2(\oplus) + 2H_2O = 2HJO + 2H^{\cdot},$$

also ist der vom Jod herrührende Teil von I_3 gleich dem kathodischen

[1]) Vergl. S. 328 unten.

[2]) Nach Jakowkin (Diese Zeitschr. **20**, 19. 1896) bildet $NaCl$ mit J_2 in wässeriger Lösung eine Verbindung $NaClJ_2$ mit der Dissociationskonstante 0·43; danach ist in normaler Chloridlösung etwa $\frac{J_2Cl'}{J_2} = 2·3$.

Grenzstrom I_1. Ferner diffundiert ebenso viel Jodid in Form von J' und J_3' hin wie beim ersten anodischen Grenzstrom, doch wird nach der Gleichung:
$$J' + 2(\widehat{+}) + H_2O = HJO + H^\cdot$$
die doppelte Elektrizitätsmenge aufgenommen, also ist der vom Jodid herrührende Teil von I_3 gleich $2\,I_2$; im ganzen ist:
$$I_3 = I_1 + 2\,I_2. \tag{1}$$

Diese Betrachtung gilt nicht, wenn die HJO schon in der Diffusionsschicht unter Jodbildung zerfällt, denn dann verteilen sich die Kzn anders. Betrachten wir erst das andere Extrem: es bestehe überall Gleichgewicht in bezug auf die Rk $J' + HJO + H^\cdot \rightleftarrows J_2 + H_2O$, so kann in unserm Fall, nämlich saurer Lösung, nirgends J' und HJO nebeneinander bestehen, es muss also in der Diffusionsschicht eine Zone geben (sie möge die Schicht in den der Elektrode zugekehrten Teil δ_1 und den der Lösung zugekehrten Teil δ_2 teilen, vgl. Fig. 2), wo beide

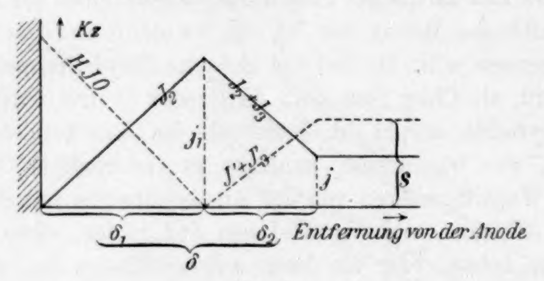


Fig. 2.

Stoffe praktisch die Kz Null haben, ähnlich wie die neutrale Zone bei der Auflösung fester Basen in sauern Lösungen und umgekehrt. Von dort diffundiert pro Elektrizitätsäquivalent $^1/_2$ Mol J_2 zur Anode, und 1 Mol HJO von ihr weg zur kritischen Zone. Dieses Mol HJO liefert beim Zusammentreffen mit 1 Mol J' ein ganzes Mol J_2; die Hälfte davon wandert, wie wir sahen, zur Elektrode, also muss die andere Hälfte in die Lösung diffundieren: in diese gelangt pro Elektrizitätsäquivalent $^1/_2$ Mol J_2, und aus ihr verschwindet 1 Mol J', gerade als werde einfach J' zu Jod oxydiert. Doch derjenige Zustand, der beim ersten anodischen Grenzstrom an der Anode herrscht, besteht hier schon in der kritischen Zone; es ist, als würde dort schon J' zu Jod oxydiert. Der Abfall der J'-$(+J_3'$-$)$Kz von s, der Kz in der Lösung, auf Null, der sich dort auf ganz δ erstreckt, erfolgt hier schon in der Schicht δ_2 (der Diffusionsweg ist im Verhältnis δ zu δ_2 verkürzt), also verhält sich der zweite anodische Grenzstrom zum ersten wie δ zu δ_2
$$I_3 = \delta / \delta_2 \,.\, I_2. \tag{2}$$

Um δ_2 zu eliminieren, leiten wir eine weitere Beziehung ab. Da nach beiden Seiten gleich viel Jod von der kritischen Zone wegdiffundiert, muss sein Kz-Gefälle nach beiden Seiten gleich sein (J_3' hat, wie ich zeigen werde *), denselben DK wie J_2, er heisse D), d. h., wenn j_1 die Jodkz in der kritischen Zone, j die in der Lösung ist:

$$j_1 / \delta_1 = (j_1 - j) / \delta_2. \tag{3}$$

Damit ist zunächst die neue Unbekannte j_1 eingeführt; es ist aber ferner $I_3 = 2FD(j_1 - j) / \delta_2$[1] ($F$ die Elektrodenfläche), und führen wir den kathodischen Grenzstrom $I_1 = 2FDj / \delta$ ein, $I_3 = I_1 \frac{j_1 - j}{\delta_2} \cdot \frac{\delta}{j}$. Nach Gleichung (3), die wir auch $\frac{j_1 - j}{\delta_2} = \frac{j}{\delta_1 - \delta_2}$ schreiben können, wird:

$$I_3 = \frac{\delta}{(\delta - 2\delta_2)} \cdot I_1. \tag{4}$$

Durch Elimination von δ_2 aus (2) und (4) folgt:

$$I_3 = I_1 + 2I_2,$$

also dieselbe Gleichung (1) wie unter der Annahme, dass die HJO unzersetzt die Diffusionsschicht verlässt.

Was in beiden Grenzfällen gilt, trifft auch unter den dazwischenliegenden Voraussetzungen zu, dass nämlich der Zerfall der HJO zwar nicht momentan erfolgt, aber doch spätestens am Ende der Diffusionsschicht beendigt ist: das findet man leicht aus der Differentialgleichung für gleichzeitige Diffusion und Rk[2]. Wir können daher Gleichung (1) als allgemeingültig betrachten, solange Jodatbildung keine Rolle spielt.

Was nun, wenn Jodsäure entsteht? Es kommt offenbar auf dasselbe hinaus, ob Jod primär zu JO_3' oxydiert wird, oder ob JO_3' sekundär so schnell (etwa durch katalytische Wirkung der Elektrode) entsteht, dass in einer gegenüber δ kleinen Entfernung von der Elektrode kein HJO, sondern nur noch JO_3' vorhanden ist; denn im letztern Falle wird das bei der Rk:

$$5HJO = 2J_2 + JO_3' + H^{\cdot} + 2H_2O\text{[3]} \tag{5}$$

frei werdende J_2 sofort wieder elektrisch oxydiert, im ganzen werden also auch dann auf $1\,J'$ sechs, auf $\frac{1}{2}J_2$ fünf Elektrizitätsäquivalente verbraucht, und es wird:

$$I_3 = 5\,I_1 + 6\,I_2,$$

---

[1]) Bis auf einen in dieser und den entsprechenden Gleichungen (z. B. Seite 336—337) weggelassenen Zahlenfaktor.

[2]) Von mir benutzt: Diese Zeitschr. **51**, 194 (1905). Nernst bringt die Gleichung in anderm Zusammenhang [Chemisches Gleichgewicht und Temperaturgefälle Boltzmann-Festschrift S. 904—915 (1904)].

[3]) Ob genau diese Rk stattfindet, ist hier gleichgültig.

das ist ein viel stärkerer Strom als ohne Jodatbildung. Für den Fall, dass die Wahrheit in der Mitte liegt, und ein Teil der unterjodigen Säure vorm Zerfall JO_3' bildet, ergibt die Rechnung zwischenliegende Stromstärken. Wie schnell Jodsäure wieder durch Jodwasserstoff zersetzt wird, ob schon in der Diffusionsschicht oder erst in der Aussenlösung, erweist sich durch eine ähnliche Rechnung als gleichgültig, wie sie vorhin für den Zerfall der *HJO* durch *HJ* geführt wurde.

Den Vergleich des beobachteten I_3 mit der Theorie bringt:

Tabelle 1.

Kurve in Fig. 1	I_1	I_2	I_3 beob.	I_3 ber. als I_1+2I_2	$5I_1+6I_2$	$5I_1$
1.	0·46	0·84	1·88	2·14	7·35	2·30
2.	0·23	0·36	0·80	0·95	3·3	1·15

Da die beobachteten zweiten anodischen Grenzströme noch etwas kleiner sind, als sie sich ohne Jodatbildung berechnen, kann man wohl sagen, dass JO_3'-Bildung an der Anode, sei sie primär oder sekundär, keine Rolle spielt, nicht „depolarisierend“ wirkt[1]). Die Unterschiede zwischen I_3 und I_1+2I_2 beruhen vielleicht darauf, dass sich hier die Ungenauigkeit der Annahme geltend macht, die Diffusion finde in einer scharf begrenzten Schicht statt[2]), und die Kz aller beteiligten Stoffe ändere sich in ihr (oder jedem ihrer Teile, Fig. 2) linear.

Von der Berechnung einer theoretischen StSpK und Prüfung durch Vergleich mit der Beobachtung, ob nur Kz-Polarisation herrscht, habe ich bei diesen Versuchen abgesehen. Wo *HJO* entsteht, muss die Polarisation von der Geschwindigkeit ihres Zerfalls abhängen, und zwar muss I_3 bei kleinerer Spannung erreicht werden, wenn die *HJO* sofort bei der Begegnung mit J', als wenn sie erst in der Aussenlösung zerfällt.

Als dieser Teil des Manuskripts bereits abgeschlossen war, teilte mir Herr Dr. Weigert Versuchsergebnisse[3]) mit, aus denen er auf direkte Oxydation von Jod zu Jodsäure unter den meinigen ähnlichen Bedingungen, doch in stärker saurer Lösung, schliesst. Eine solche Deutung lassen auch meine Versuche unter der weitern Annahme zu, dass unter den Bedingungen von I_3 das Jodion überhaupt nicht oxydiert wird: die so als $5I_1$ berechneten Werte sind nur wenig grösser als I_1+2I_2. Die letztere Annahme ist insofern nicht ganz ausgeschlossen, als Weigert für eine ganze Reihe von Reduktionsmitteln

---

[1]) Vgl. S. 337, Anmerkg. [3]). [2]) Vgl. diese Zeitschr. 47, 63 (1904).

[3]) Sollen in dieser Zeitschrift erscheinen. — Zusatz bei der Korrektur: im Auszug bereits Z. f. Elektroch. 12, 377 (1906) erschienen.

dasselbe wie Sackur[1]) für H_2 fand, Erscheinungen, die als Verminderung der katalytischen Wirksamkeit des Platins durch anodische Polarisation zu deuten sind. Dass diese Erscheinung auch bei meinen Versuchen vorliegt, glaube ich hauptsächlich deshalb nicht, weil in diesen Fällen die vorangehende Polarisation stark nachwirkt, ich dagegen beim Auf- und Absteigen in denjenigen Grenzen dieselbe StSpK fand, in denen sich infolge von Schwankungen der Rührgeschwindigkeit und Verdampfung von Jod die Kurven überhaupt reproduzieren lassen (siehe Fig. 1). Jodsäurebildung ist ferner in saurer Lösung kaum zu erwarten, falls die Angabe von Bray[2]) richtig ist, dass in normal saurer Lösung JO_3' ein um 24 Millivolt stärkeres Oxydationsmittel als HJO ist bezüglich des Übergangs in J_2. Danach sind bei $^1/_{100}$-norm. $H^{\cdot}$-Kz (wie etwa bei meinen Versuchen) normale Kzn von J_2, HJO und JO_3' im Gleichgewicht miteinander, und da die weit grössere Verdünnung bei meinen Versuchen das Gleichgewicht (5) (Seite 327) zugunsten der HJO verschiebt, könnte danach die JO_3'-Bildung, auch wenn sie rasch verläuft, nicht weitgehend sein.

Versuche in alkalischen Jodlösungen.

1. Allgemeines.

Einige nur zur rohen Orientierung dienende Versuche habe ich mit aus Jod-Jodkaliumlösung und Alkali hergestellten Lösungen gemacht, die also zeitlich wechselnde Mengen von Hypojodit und Jodat enthielten.

An der platinierten Beobachtungselektrode war eine Fläche von 0·35 qcm freigelassen. Die Platinierung fiel, wahrscheinlich infolge Verunreinigung der Platinlösung, grau statt schwarz aus, wirkte aber auf H_2O_2. Vergiftung trat in diesen Lösungen nicht ein. Hilfselektrode ebenfalls platiniert.

In Lösungen, die über Nacht gestanden hatten, sank die Polarisation gegen die Hilfselektrode während des Durchgangs von anodischen Strömen, die nicht zur Verarmung des J' an der Elektrode ausreichten, offenbar, weil die Lösung im Gegensatz zu den sonst von mir eingehaltenen Bedingungen während der Elektrolyse ihre Zusammensetzung ändert: an der Anode entsteht Hypojodit, an der Kathode wird aber nicht ebensoviel Hypojodit reduziert, sobald dessen Kz nicht ausreicht, dass genügende Mengen zur Kathode diffundieren können. Also steigt

[1]) Diese Zeitschr. 54, 641 (1906).
[2]) Diese Zeitschr. 54, 596 (1906).

die JO'-Kz[1]), und da diese oder die des Jods[2]) zusammen mit dem Jodion das Potential zu bestimmen scheint, so wird das Potential der Hilfselektrode während des Versuchs anodischer, und zwar um mehr als das der Anode, an der die JO'-Kz von vornherein grösser ist, so dass die Differenz sinkt. Dass tatsächlich JO_3' das Potential nicht bestimmt, dafür bildet ein neues Argument meine Beobachtung, dass die eben genannten Lösungen kathodisch viel stärker polarisierbar sind als alle Jod-Jodkaliumlösungen; schon bei winzigen Stromstärken betrug die Polarisation einige Zehntelvolt; schon dieser Strom setzt eben die kleine Kz des potentialbestimmenden JO' relativ weit unter den in der Aussenlösung herrschenden Betrag herab. Kurz: Das Depolarisationspotential[3]) ist von dem im stromlosen Zustand herrschenden Potential noch weit entfernt.

2. Jodatreduktion.

. Folgender weitere Verlauf der kathodischen StSpK wurde in einer an KCl normalen, an KOH und $^1/_2 Na_2CO_3$[4]) je 0·05-norm., an KJ 10 mln und an KJO_3 1 mln Lösung gefunden (stationärer Zustand, der zum Teil erst nach mehr als 5 Minuten erreicht wurde):

$-\varepsilon$ (Volt)	1·1	1·0	0·87	0·75	1·1	0·62	0·50	0·75	0·68	1·1
$-I$ (MA)	0·82	0·82	0·80	0·76	0·78	0·33	0·14	0·73	0·50	0·82

Dieser Verlauf ist in Fig. 3 als kathodisches Ende der Kurve gezeichnet. Es wird ein ausgesprochener Grenzstrom von 0·82 MA erreicht. Er ist viel zu stark, um von Hypojodit geliefert zu werden; ein Grenzstrom für H_2-Entwicklung, von der auch nichts zu sehen war, ist in alkalischen Lösungen nicht möglich, da hier an Stelle der hindiffundierenden H-Ionen wegdiffundierende OH-Ionen treten. Also bleibt nur Reduktion von Jodat zu Jodid übrig. Die Lösung wurde durch Titration zu 1·07 mln an JO_3' ermittelt; eine elektrochemisch-äquivalente, also an J_2 3·2 mln, saure Jodlösung liefert, wie ich durch einen beson-

[1]) Bestätigung dafür siehe Tabelle 2.

[2]) Da sich das Gleichgewicht $J_2 + H_2O = HJO + J' + H^·$ schnell herstellt, ist es für die stromlose Elektrode sicher gleichgültig, ob man J_2 oder JO' (oder HJO) als potentialbestimmend betrachtet; für die stromdurchflossene Elektrode ist es dann gleichgültig, wenn sich das Gleichgewicht schnell gegenüber der Diffusion einstellt. Gelingt es, Bedingungen herzustellen, wo dies nicht der Fall ist, so lässt sich die Frage nach dem potentialbestimmenden Vorgang entscheiden. Vgl. Sammet, Diese Zeitschr. **53**, 672 (1905).

[3]) E. Müller, Zeitschr. f. anorg. Chem. **26**, 1 (1901).

[4]) Damit die Lösung eine geringe aktuelle, aber höhere potentielle Alkalität hat, d. h. gegen Änderungen der OH'-Kz an den Elektroden besser geschützt ist.

dem Vergleichsversuch feststellte, einen kathodischen Grenzstrom von 0·89 MA; die Beweglichkeit von JO_3' ist nach Kohlrausch-Holborn[1]) 0·555 derjenigen von J'. Den DK von J'[2]) habe ich*) 1·68 mal so gross als den von J_2 und J_3' gefunden, also wird der von JO_3' 0·93 des DK von J_2, und als Grenzstrom in meiner Jodatlösung folgt $0·89 \times 0·93 = 0·83$, in bester Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert 0·82.

Primäre Reduktion von Jodat zu Jodid im strengen Sinne*) ist durch die hohe Überspannung[3]) ausgeschlossen. (Wollte man hier Überspannung leugnen, so müsste man annehmen, dass die Lösung mindestens 10^{10} mal soviel Hypojodit enthielt, als mit J' und JO_3' im Gleichgewicht ist.) Also muss nach meiner Anschauung*) bei der Reduktion ein die Geschwindigkeit bestimmender chemischer Prozess mitspielen, und zwar nach meiner Ausführung an anderer Stelle[4]) einer, der dem elektrischen Vorgang folgt. Das ist auf zweierlei Art möglich: entweder entsteht primär Wasserstoff, der das Jodat reduziert[5]), oder JO_3' wird primär zu einer Zwischenstufe reduziert, die dann chemisch zerfällt. Unterjodige Säure kann diese Zwischenstufe nicht sein, da diese selbst momentan elektrisch reduziert wird (siehe nachher), also liegt die hypothetische Stufe der jodigen Säure HJO_2 am nächsten, deren Existenz ganz neuerdings von Bray[6]) aus andern Gründen vermutet wird.

Der am besten studierte Fall, wo dem elektrischen Vorgang ein chemischer folgt, liegt bei der kathodischen Wasserstoffentwicklung vor, wenn man mit Tafel[7]) annimmt, dass der primär entstehende, wahrscheinlich atomare Wasserstoff erst auf chemischem Wege messbar langsam H_2 bildet; dass am platinierten Platin trotz der auch da herrschenden Überspannung*) ein Grenzstrom erreicht wird, habe ich gezeigt[8]).

---

[1]) „Leitvermögen der Elektrolyte" S. 200: $JO_3' = Cl' - 29$; für unendliche Verdünnung $Cl' = 65·9$, $J' = 66·7$.

[2]) Vom DK eines Ions kann man reden, sobald seine Diffusion durch Überschuss eines andern Ions nur noch von seiner eigenen Beweglichkeit abhängt.

[3]) Ich verstehe darunter nicht die ganze Polarisation, sondern ihren Überschuss über die Kz-Polarisation*).

[4]) Diese Zeitschr. 52, 95 (1905).

[5]) Diesen Mechanismus möchte ich im Gegensatz zum ältern Sprachgebrauch nicht primäre, sondern sekundäre Reduktion des Jodats nennen.

[6]) Diese Zeitschr. 54, 746 (1906). Doch hatte ich meine Theorie schon vor Erscheinen und Kenntnis dieser Arbeit aufgestellt.

[7]) Diese Zeitschr. 50, 694 (1894).

[8]) Diese Zeitschr. 47, 89 (1904).

Solange keine Verarmung an $H^{\cdot}$ auftritt, gilt die Gleichung von Tafel:

$$\varepsilon = a + b \log I$$ [1]),

und ihre Gültigkeit ist für alle Fälle zu erwarten, wo ein langsam und nicht umkehrbar verlaufender[2]) chemischer Vorgang dem elektrischen folgt[3]). Verarmt nun ein bei der Elektrolyse primär verbrauchter, also potentialbestimmender Stoff, der sich dabei n-wertig bestätigt, an der Elektrode, so steigt die Spannung (bei 20°) um die Kz-Polarisation:

$$\frac{0{\cdot}058}{n} \log \frac{c}{c_0},$$

wo c seine Kz in der Lösung, c_0 die an der Elektrode ist. Beim Grenzstrom I_1 ist die Verarmung gleich c, also ist sie beim Strom I:

$$c - c_0 = c.I/I_1.$$

Daher kann ich für die Kz-Polarisation auch schreiben:

$$\frac{0{\cdot}058}{n} \log (1 - i),$$

indem ich $I/I_1 = i$ setze und als „relativen Strom“ bezeichne*). Für das Elektrodenpotential kann ich dann schreiben:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + b \log i - \frac{0{\cdot}058}{n} \log (1 - i). \tag{6}$$

Jede solche StSpK hat einen Wendepunkt; aus dessen Daten lassen sich nun n und b bequem bestimmen. Im Wendepunkt gelten die Gleichungen:

$$2{\cdot}3 \cdot \frac{d\varepsilon}{di} = \frac{b}{i^2} = \frac{0{\cdot}058/n}{(1-i)^2}.$$

Man hat also ausser dem relativen Strom im Wendepunkt nur den Wert von $\frac{d\varepsilon}{di}$ daselbst (er ist dort am kleinsten) an der Kurve zu messen. Das können wir auf unsern Fall anwenden, um zu entscheiden, wozu JO_3' zunächst reduziert wird, falls es primär geschieht. Im Wendepunkt ist etwa[4]) $i = 0{\cdot}73$, $\frac{d\varepsilon}{di} = 0{\cdot}165$, mit Korrektion wegen des scheinbaren Widerstands (siehe Seite 322) 0·16 Volt. Daraus folgt: $b = 0{\cdot}195$, $n = 2{\cdot}15$.

b sollte nach jedem Rk-Mechanismus (vgl. nachher) kleiner als

---

[1]) Hier und im nächstfolgenden zähle ich Strom und Spannung, obgleich sie kathodisch sind, positiv.

[2]) Zeichen für nicht umkehrbaren Verlauf ist eine Überspannung von mindestens etwa $0{\cdot}2/n$ Volt.

[3]) So fanden auch Haber und Russ (Diese Zeitschr. **47**, 257. 1903) die Formel für elektrische Reduktionen bestätigt.

[4]) Gemessen an einer genauern Kurve als Fig. 3.

0·058 sein, ist aber, wie bei Haber und bei Tafel, beträchtlich grösser. Wir können daraus nichts auf den Rk-Mechanismus schliessen und haben einen neuen Fall für einen „zu grossen Spannungsfaktor“, der ein Kriterium für eine Rk in der Oberflächenschicht der Elektrode zu sein scheint.

$n = 2·15$ bedeutet aber, wie aus der Herleitung folgt, dass das Jodat elektrochemisch zweiwertig auftritt. Dies Ergebnis weist noch direkter auf die Zwischenstufe HJO_2, ist aber zu subtil, um durch den bisher einzigen Versuch als sicher gelten zu dürfen. Die Rk-Gleichung könnte etwa sein:

$$JO_3' - 2(\oplus) \rightarrow JO_2' + O''.$$

JO_2' hat dann stets die durch JO_3' und die Spannung bestimmte Kz an der Elektrode, und als Stromstärke wird die Geschwindigkeit gemessen, mit der JO_2' chemisch zerfällt[1]); in welcher Rk, lässt sich aus meinen Versuchen nicht vermuten[2]). Sie kann eine grosse Geschwindigkeitskonstante haben, aber wegen der bei niedriger Spannung vermutlich äusserst geringen Kz des JO_2' doch erst bei höherer Spannung messbar schnell erfolgen.

Gleichung (6) gilt auch für den Fall, dass das Jodat erst durch Wasserstoff, gleichgültig in welcher Form, reduziert wird, und die Geschwindigkeit dieser Rk als Stromstärke gemessen wird. Auch dann bedeutet n die Wertigkeit, mit der sich JO_3' dabei betätigt, und da die Rechnung $n = 2$ ergibt, kommt man auch bei dieser Deutung auf die Zwischenstufe JO_2'.

Auf Grund dieses geringen Materials hätte ich die Hypothese vom intermediären Auftreten der Stufe JO_2' aber doch nicht aufgestellt, fände sie nicht eine Stütze durch den bimolekularen Verlauf des Übergangs von Hypojodit in Jodat, wovon nachher die Rede sein wird. Erst später ersah ich aus den von Bray mitgeteilten Fällen, in denen sich primäre Reduktion von BrO_3' und ClO_3' zu BrO_2' und ClO_2' nachweisen liess[3]), dass die primäre Reduktion von JO_3' zu JO_2' schon

---

[1]) Gleichzeitig wird natürlich die Geschwindigkeit gemessen, mit der JO_3' zur Kathode diffundiert; die erstere Tatsache wird beim Grenzstrom, die zweite bei einem kleinen Bruchteil von diesem bedeutungslos. Entsprechend könnte man meine Ausführung diese Zeitschr. **52**, 90—92 (1905) so ausdrücken: Verläuft der erste Vorgang schnell gegenüber dem zweiten, besteht in bezug auf ihn Gleichgewicht, so wird die Tatsache $R = k_1 a - k_1' b$ (Gleichung 2) bedeutungslos usw.

[2]) Entsteht dabei JO', so wird dies momentan weiter reduziert; dann und auch dann, wenn wieder JO_3' entsteht, werden natürlich im ganzen doch $6(\oplus)$ auf $1\,JO_3'$ verbraucht. [3]) Diese Zeitschr. **54**, 490 und 570 (1906).

durch das in derselben Arbeit von Bray (Seite 460) ausgesprochene Analogieprinzip nahegelegt wird, obgleich Bray selbst (Seite 570, Anm. 4) sich gegen die Ausdehnung der Analogie auf Jodsäure ausspricht.

3. Hypojoditreduktion.

In frischen alkalischen Jodlösungen erhielt ich einen kathodischen Grenzstrom, der bei 0·15 Volt praktisch erreicht war und seiner Grösse nach, wie gleichzeitige Bestimmung des Hypojodits durch Titration einer mit $NaHCO_3$ versetzten Probe mit As_2O_3 bewies, nur der Reduktion des Hypojodits bei dessen völliger Verarmung an der Kathode entsprechen konnte. Für diese Deutung sprach auch das schnelle Sinken dieses Stromes mit der Zeit, und zwar war er stets nach einiger Zeit schwächer, gleichgültig, ob er inzwischen eingeschaltet oder unterbrochen gewesen war. Näheres siehe Seite 338.

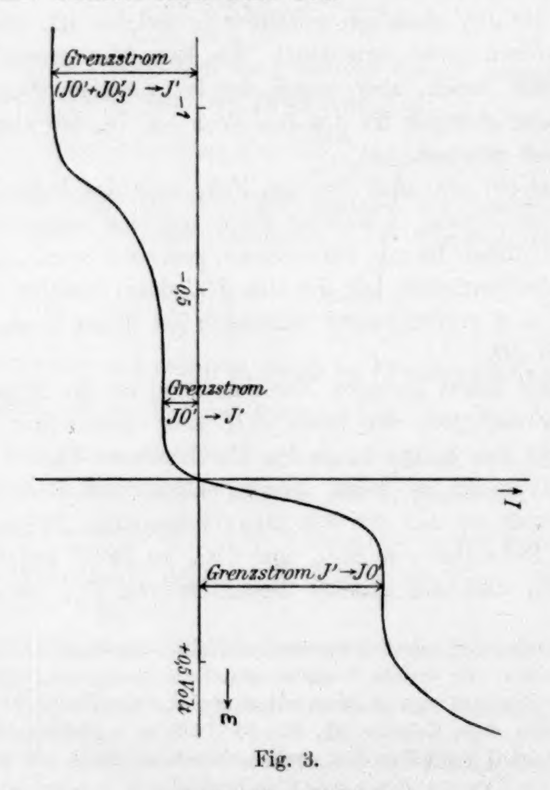


Fig. 3.

4. Jodidoxydation.

Nach der anodischen Seite setzte sich die StSpK stetig fort: eine zwar nicht zusammenhängend beobachtete StSpK, die aber doch ein

nach den Einzelversuchen sicheres ungefähres Bild der bei konstanter Hypojodit-Kz bestehenden Beziehung zwischen Stromdichte und Spannung gibt, ist in Fig. 3 gezeichnet[1]).

Der anodische Teil der Kurve ist aus folgendem Versuch abgeleitet:

Tabelle 2.

Lösung n. an *KCl*, 10 mln an *KOH*, 20 mln an $^1/_2\, Na_2CO_3$[2]); nach völliger Umsetzung 10 mln an J' und ca. 1 mln an JO_3'; nur anfangs noch sichtbar gelblich.

Zeit nach Herstellung der Lösung (Min.)	ε (Volt)	*I* (MA)[3])	Berechnete JO'-Kz (mln)[4])
1	— 0·14	— 0·38	1·60
12	— 0·20	— 0·055	0·24
14	+ 0·008?	+ 0·20	
19	0·079	1·55	
21	0·048	0·85	
	0·112	2·3	
25	0·140	2·9	
26	0·170	3·5	
28	0·225	4·35	
29	0·280	4·6 =	
	0·140	2·85	
36	— 0·14	— 0·020	0·09
41	0·67	6·75 >	
	0·21	4·2	
48	0·35	4·6 =	
	0·49	5·2 >	
	0·42	4·8 >	
	0·28	4·35	
	0·35	4·6 =	
	0·62	5·8 >	
	0·87	12·2 >	

[1]) Die Polarisationen der Jodatreduktion sind gegen die vom Versuch S. 330 um 0·1 Volt vergrössert gezeichnet mit Rücksicht darauf, dass das Ruhepotential in der fingierten Lösung wegen der weit höhern JO'-Kz anodischer ist als im genannten Versuch. Einmal wurden beide kathodischen Grenzströme in einer Lösung beobachtet, die allerdings neben Jodat mehr freies Jod als unterjodige Säure enthielt, weil sie nur sehr schwach alkalisch war; der erste Grenzstrom war dann durch Verarmung an *HJO* und J_2 gleichzeitig bedingt.

[2]) Siehe Seite 330 Fussnote [4]).

[3]) = hinter der Angabe von I bedeutet, dass hier der anodische Grenzstrom erreicht, >, dass er überschritten ist.

[4]) Berechnet aus dem nebenstehenden kathodischen Grenzstrom mit Hilfe von $D_{JO'} / D_{J_2} = 0{\cdot}8$, wie nachher im Mittel gefunden.

Zeit nach Herstellung der Lösung (Min.)	ε (Volt)	I (MA)	Berechnete JO'-Kz (mln)
	0·93	18 >	
	0·74	7·9 >	
	0·35	4·6 =	
	0·14	2·75	
	0·17	3·4	
	— 0·055	— 0·011	
73	— 0·14	— 0·0165	0·07
220	— 0·17	— 0·0019	0·008
	+ 0·055	+ 0·164	
	0·076	0·45	
	0·10	0·93	
	0·15	2·22	
	0·18	2·9	
	0·225	3·25	
	0·28	3·85	
	0·35	3·95	
	0·42	4·1 =	
	0·54	4·1 =	
	0·63	4·65 >	
	0·80	7·9 >	
	0·42	4·35 =	
	0·072	0·93	
265	— 0·17	— 0·0093	0·04

Am Schluss, wo die Hypojodit-Kz schon sehr klein ist, sind bis zu 3 MA die Polarisationen etwa 0·05 Volt höher als für die gleichen Ströme am Anfang, jedenfalls weil das Ruhepotential kathodischer geworden ist. Eine eingehendere Untersuchung dieser Verhältnisse hätte das Potential gegen eine konstante Elektrode zu messen. Ganz zuletzt ist der Hypojoditgehalt wieder gestiegen, weil an der Kathode nicht so viel reduziert werden konnte, als an der Anode entstand (vgl. Seite 329).

Anfangs bei 0·3 Volt und 4·6 MA, zuletzt bei 0·4 Volt und 4·1 MA[1]) wird ein deutlicher Grenzstrom erreicht. Den Grund der Abnahme dieses Stroms habe ich nicht aufgeklärt, da eine Abnahme der Jodid-Kz schwer zu verstehen wäre[2]).

Der Grenzstrom bei Verarmung an Jodid, an dem die Lösung s mln sei, beträgt, wenn 1 Mol J' durch n Elektrizitätsquanta oxydiert wird, $I_2 = FnsD'/\delta'$, wo F die Oberfläche, D' der DK von J' und

[1]) Das ist deutlicher aus der hier nicht wiedergegebenen Kurve zu sehen.

[2]) Durch kathodische H_2-Entwicklung kann eine solche nicht eingetreten sein, da an die 40 mal grössere Kathode stets genügend Jodat diffundieren konnte.

δ' die Dicke der Diffusionsschicht ist. $FD'|\delta'$ folgt aus dem Vergleich mit dem kathodischen Grenzstrom in einer Lösung, die an J_2 j mln ist: er ist $I_1 = 2\,FjD|\delta$. Nun war unter den gleichen Versuchsbedingungen $I_1 = 0{\cdot}288\ j$, und $D'|\delta'$ habe ich auf anderm Wege*) 1·46 mal so gross gefunden als D/δ (für Jod)[1]. Somit wird $FD'|\delta' = 1{\cdot}46.{}^1/_2.0{\cdot}288 = 0{\cdot}21$ und für $s = 10$[2]):

$$I_2 = n.2{\cdot}1 \text{ MA}.$$

Man sieht sofort, dass $n = 2$ den zwischen beiden beobachteten Strömen liegenden Wert 4·2 gibt, andere ganze Zahlen für n aber weit abweichende. Das bestätigt auch für alkalische Lösung, für die es auf anderm Wege längst festgestellt ist, dass Jodid entweder primär zu Hypojodit oxydiert wird oder primär zu Jod entladen, und dies schon an der Elektrode praktisch völlig durch Rk mit dem Alkali verschwindet. Würde primär entstandenes Jod erst in der Diffusionsschicht oder in der Aussenlösung Hypojodit bilden, so müsste der Grenzstrom schwächer (in letzterm Falle halb so stark) sein; entstände schon in der Diffusionsschicht merklich Jodat, so müsste er stärker (im Grenzfall dreimal so stark) sein, mit andern Worten, die Jodatbildung müsste depolarisieren[3]).

Welchem Vorgang das weitere Steigen des Stroms über den anodischen Grenzstrom zuzuschreiben ist, lässt sich nicht beurteilen, da bei diesem Potential sowohl Hydroxyl- (doch wurde keine Gasentwicklung beobachtet) als Chlorionen (und zwar wohl zu Hypochlorit, das in der Lösung wieder zerstört wird) entladen werden können. Doch ist

---

[1]) Für das Verhältnis der Beweglichkeiten von J' und J_3' gab ich Seite 331 1·68 an; ich lasse es dahingestellt, ob das davon abweichende Verhältnis der D/δ auf der unvollständigen elektrolytischen Dissociation beruht (KJ schwerer beweglich als J'), oder ob δ und δ' verschieden sind (vgl. diese Zeitschr. **47**, 64 und 78. 1903). Seite 331 war trotzdem mit 1·68 zu rechnen, denn die Beweglichkeit von J' diente nur zur Vermittlung, um die DKn von J_2 und JO_3' zu vergleichen, und diese fanden sich so wenig verschieden, dass δ für beide Stoffe gleich gesetzt werden kann.

[2]) Folgt aus der Herstellung der Lösung für den Zustand nach völliger Umsetzung zu Jodat; die noch vorhandene JO'-Kz ist für die Berechnung von s bereits zu vernachlässigen.

[3]) Da die Jodatbildung eine Rk 2. Ordnung ist, ausserdem durch J' beschleunigt wird (Foerster und Gyr, Z. f. Elektroch. **9**, 8. 1903), so steht mein Ergebnis nicht im Widerspruch zu der Annahme, dass in den von Foerster und Gyr (ebendas. S. 215) untersuchten an J' viel konzentriertern Lösungen, wo durch die damit verbundene höhere Stromdichte auch die JO'-Kz an der Anode weit höher war, schon in der Diffusionsschicht die Jodatbildung beträchtlich war und daher depolarisierte.

es sicher keine sekundäre Jodatbildung, denn solche lässt sich nur durch Erhöhung der JO'-Kz an der Anode steigern[1]); diese hat aber ihren höchstmöglichen Betrag schon erreicht, wenn so viel JO' entsteht, als Jodion herandiffundieren kann, also beim anodischen Grenzstrom.

Beim Versuch, aus dem speziellern Verlauf der StSpK eine Bestätigung dafür zu finden, dass J' zu JO' oxydiert wird, ergab sich, dass wahrscheinlich nicht nur Kz-Polarisation (in bezug auf JO') herrscht, also doch vielleicht primär Jod entsteht, das das Potential bestimmt, und nicht so schnell mit dem Alkali reagiert, dass an der Anode Gleichgewicht in bezug auf diese Rk besteht. Da aber der Grenzstrom der Oxydation zu JO' entspricht, muss das Gleichgewicht bereits in einer im Vergleich zur Diffusionsschicht kleinen Entfernung von der Anode erreicht sein.

5. Zur Kinetik der Jodatbildung aus Hypojodit („Reststrommethode").

Schwicker fand[2]), dass Hypojodit bei genügendem Alkaliüberschuss nach einer Rk zweiter Ordnung zerfällt.

Eine sehr bequeme Methode, falls sie sich als einwandsfrei erweist, den zeitlichen Verlauf des Hypojoditzerfalls zu verfolgen, war mir durch die Seite 334 genannte Erscheinung des kathodischen Grenzstroms der Hypojoditreduktion gegeben.

Man füllt die Rk-Lösung in eine elektrolytische Zelle ohne Trennung von Anoden- und Kathodenraum, legt eine Spannung von roh 0·2 Volt an und verfolgt den Ausschlag eines in den Stromkreis geschalteten Galvanometers. Sind die nachher zu besprechenden Bedingungen erfüllt, so kann man die JO'-Kz in jedem Augenblick der Stromstärke proportional setzen und den Einfluss des Stromdurchgangs auf den Rk-Verlauf vernachlässigen; ein registrierendes Galvanometer würde einfach den Rk-Verlauf aufzeichnen. Die Methode ist auch dann anwendbar, wenn die Rk zu schnell[3]) oder die JO'-Kz zu klein ist, um den Verlauf durch Titration in bestimmten Momenten mit Sicherheit zu ermitteln.

---

[1]) Soweit nicht etwa die katalytische Wirksamkeit der Elektrode durch die Polarisation geändert wird.

[2]) Diese Zeitschr. **16**, 303 (1895).

[3]) Der Strommesser darf nicht infolge mechanischer Trägheit oder Selbstinduktion hinter dem rapiden Abfall der Stromstärke am Anfang der Rk zurückbleiben, doch dürfte sich die dadurch für die Messbarkeit gesetzte obere Grenze der RG durch Wahl eines geeigneten Instruments weit hinaufrücken lassen.

Ich benutzte dieselbe Anordnung wie sonst. Kathode 0·35 qcm, Anode auf jeder Seite 14 qcm. Strom während des Versuchs dauernd geschlossen.

Tabelle 3.

Ebenso zusammengesetzte Lösung wie in Tabelle 2[1]). Temperatur 20°, Rührgeschwindigkeit 280 Umdrehungen in der Minute.

Zeit t nach Herstellung der Lösung (Min.)	I (10—6 Amp.)[2])	$-\frac{\Delta I}{\Delta t}$	1000 k_2[3])	1000 k_2 korr.
2	300			
		100	1·33	1·29
2½	250			
		56·5	1·37	1·32
4	165			
		32	1·46	1·39
5	133			
		21	1·41	1·33
6	112			
		16	1·49	1·39
7	96			
		11·5	1·65	1·53
9	73			
		6·5	1·48	1·33
11	60			
		4·0	1·28	1·10
13	200 ccm 52			
13½	Volumen ↑↓ 180 ccm 50 (interpoliert)			

In diesem Augenblick Probe 0·225 mln an JO'; daraus berechnet $D_{JO'}/D_{J_2} = 0{\cdot}73$.

---

[1]) Nur war die Lösung hier und in Tabelle 4 nur ²/₃-norm. an KCl; dieser Unterschied hat höchstens einen kleinen Einfluss auf die Grösse der RG-Konstanten. – Bei der ersten Beobachtung war die J'-Kz erst 9 mln, also können in Anbetracht des katalytischen Einflusses von J' gerade noch die ersten k_2-Werte merklich zu klein sein.

[2]) I ist hier der kathodische Grenzstrom bei 0·14—0·2 Volt Polarisation (Einheit 10—6 Amp.). Da die Diffusionsbedingungen vom Volumen etwas abhingen, sind die Ströme nach Entnahme der Proben auf das Anfangsvolumen korrigiert, auf Grund eines Vergleichsversuchs mit wechselndem Volumen einer sauren Jod-KJ-Lösung, der auch zur Berechnung von $D_{JO'}/D_{J_2}$ in Tabelle 3 und 4 benutzt wurde.

[3]) k_2 ist berechnet als $-\frac{\Delta I/\Delta t}{I_1 \cdot I_2}$, wo I_1 der Grenzstrom am Anfang, I_2 der am Schluss des Intervalls Δt ist. So ist die Rechnung mit der über ein Intervall integrierten Formel ebenso bequem wie mit der von Null an integrierten Formel. Sie drückt aus, dass k_2 gleich der mittlern RG dividiert durch das Quadrat der mittlern Kz im betrachteten Intervall ist, und präzisiert die „mittlere Kz" so elegant wie bei keiner andern Rk-Ordnung, nämlich als geometrisches Mittel aus Anfangs- und End-Kz. Diese Rechenweise liefert ferner ohne besondere Rechnung die doch gleichfalls interessierende RG selbst.

t		I	$-\frac{\Delta I}{\Delta t}$	$1000\,k_2$	$1000\,k_2$ korr.
			3·5	1·69	1·47
16		41·5			
			2·5	1·81	1·53
20		32·5			
			1·49	1·90	1·54
25½		24·3			
			1·09	2·2	1·75
29	180 ccm ↑	20·5			
			In diesem Augenblick Probe 0·078 mln an JO'; daraus berechnet $D_{JO'}/D_{J_2} = 0·835$.		
30	Volumen	19·8 (interpoliert)			
	↓ 130 ccm				
			0·69	2·13	1·35
36		15·7			
			0·47	2·6	1·55
45		10·5			
			0·31	3·0	1·40
53		9·0			
			0·243	3·7	1·95
60		7·3			
			0·14	4·3	1·80
80		4·5			

Während die Kz auf $^1/_{74}$ des Anfangswertes sinkt, steigen die Konstanten zweiter Ordnung nur aufs Dreifache. Da die Konstanten erster Ordnung einmal weniger durch die Kz dividiert sind[1]), sinken sie erheblich während der Rk, nur am Schluss schwächer, als die der zweiten Ordnung steigen. Noch weniger kommen die Konstanten dritter Ordnung in Betracht, die durch Division derer der zweiten Ordnung durch die Kz erhalten werden und daher aufs 200fache steigen.

Der DK von JO' (eigentlich ein gemischter DK von JO', KJO und HJO) berechnet sich aus den nicht sehr genauen Titrationen im Mittel mit dem in Tabelle 4 angeführten Wert zu etwa 0·8 desjenigen von J_2 oder der Hälfte desjenigen von J'.

Spricht Tabelle 3 auch für die angenäherte Zulässigkeit dieser Methode der RG-Messung, so stehen ihr doch noch Bedenken entgegen. Zunächst ist der Nachweis noch nicht erbracht, dass der Grenzstrom wirklich der Hypojodit-Kz proportional ist; doch folgende Überlegung macht es wahrscheinlich: Die direkte Jodatreduktion kann aus der Kurve für höhere Spannung (siehe Seite 330) mit genügender Sicherheit als Null extrapoliert werden. Wird die JO'-Kz an der Kathode unter den mit J' und JO_3' im Gleichgewicht befindlichen Betrag herabgedrückt,

---

[1]) Auch diesen Vorteil, aus dem Gang der für eine bestimmte Rk-Ordnung berechneten Konstanten den Gang der andern sicher abschätzen zu können, gewähren nur die über ein Intervall integrierten Formeln.

so kann sich Hypojodit chemisch aus dem Jodat nachbilden und den Strom über den durch die Diffusion des Hypojodits bedingten Betrag steigern. Aber diese Rk muss bei abnehmender JO'-Kz[1]) zunehmen, kann also, ebenso wie der durch Reduktion von Luftsauerstoff bedingte Stromanteil, niemals grösser sein als der kleinste unter den gleichen Bedingungen beobachtete Strom. Dieser betrug $1{\cdot}9 \,.\, 10^{-6}$ Amp., doch habe ich nicht gewartet, bis er sicher nicht mehr abnahm. Ich vermute, dass noch entsprechend viel Hypojodit in der Lösung war. Muss aber dieser Betrag überall abgezogen werden, so wird der Anfang der Rk nicht merklich beeinflusst, und am Ende steigen die Konstanten dann noch stärker, als in Tabelle 3 angegeben. Dieser Punkt lässt sich leicht experimentell noch weiter aufklären. Ferner ist die Proportionalität von I und Kz daran geknüpft, dass JO' und HJO, die vielleicht verschiedene DKn haben, während der Rk in konstantem Verhältnis stehen; aber daran hängt auch die Möglichkeit, eine Geschwindigkeitskonstante zu finden. Bei mir sorgt der Alkaliüberschuss für konstante Hydrolyse des Hypojodits. (Umgekehrt kann man aus dem Verhältnis der Stromstärke zur titrierten JO'-Kz bei verschiedener Alkalität das Verhältnis der beiden DKn ermitteln.) Schliesslich kommt es darauf an, dass sich trotz der schnellen Änderung stets der zur jeweiligen Kz gehörige stationäre Diffusionszustand, also auch Grenzstrom einstellt. Nicht ganz sicher ist das wohl nur bei so schnellem relativen Abfall der Kz, wie er ganz am Anfang der Tabellen 3 und 4 stattfindet.

Die zweite Frage ist, ob die Rk durch den Stromdurchgang und das Platin der Elektroden nicht beeinflusst wird. Die Entscheidung darüber liess sich leicht treffen durch Vergleich der Umsetzungen, die zwei gleiche Lösungen mit und ohne Platin in der gleichen Zeit erfahren. Dazu wurde die ursprünglich angesetzte Lösung in zwei Hälften geteilt und erst die eine (A) im Versuchsgefäss beobachtet, die andere (B) in einem andern Glasgefäss gehalten, nach einiger Zeit die Lösungen vertauscht und dies mehrere Male wiederholt. Die Zimmertemperatur lag der Versuchstemperatur so nahe, dass die beiden Hälften keine verschiedene Temperatur annahmen; die gemeinsame Temperatur stieg stetig von 20 auf 20·3°[2]).

---

[1]) Nimmt die JO'-Kz in der Lösung ab, so muss sie, da konstante Spannung angelegt ist, auch an der Kathode abnehmen.

[2]) Dieser Unterschied macht, falls $\frac{k_{t+10}}{k_t} = 3$ ist, erst 3·3°/₀ des Wertes von k aus, ist also innerhalb der Genauigkeit dieser Versuche unschädlich.

Tabelle 4.

	t (Min.)[1]		I (10^{-6} Amp.)[2]		$-\frac{\Delta I}{\Delta t}$	$1000\,k_2$	$1000\,k_2$ korr.
A_1	3		190				
					30·5	1·12	1·06
	4½		144				
					17·6	1·22	1·13
	7		100				
					10·5	1·33	1·22
	9		79				
					6·3	1·33	1·19
	12	200 ccm ↑	60		In diesem Augenblick Probe 0·225-mln an JO'; daraus berechnet $D_{JO'}/D_{J_2} = 0{\cdot}81$.		
	12·6	Volumen (beide Lösungen)	56·5	(interpoliert)			
	14	↓ 180 ccm	50				
					2·75	1·41	1·18
	18		39				
					1·87	1·52	1·24
	22		31·5				
					1·30	1·65	1·29
	27		25				
	29	Lösungen vertauscht	↑ 23 / 26·5 ↓	extrapoliert			
B_1	30¾		24·5				
					1·00	1·82	1·39
	32¾		22·5				
					0·78	1·80	1·32
	37		19·2				
					0·63	2·08	1·50
	43		15·8				
	45	Lösungen vertauscht	↑ 14·8 / 14·9 ↓	extrapoliert			
A_2	48		13·5				
					0·34	2·30	1·40
	55		11·1				
					0·26	2·40	1·44
	50		9·8				
					0·22	2·95	1·78
	70		7·6				
	71	Lösungen vertauscht	↑ 7·4	extrapoliert			

[1]) Die als Null gerechnete Zeit liegt ½ Minute vor Teilung der Lösung.

[2]) Korrigiert auf konstante Rührgeschwindigkeit und das Volumen nach der Entnahme der Probe, 180 ccm. Da die Kathode nach einem Vergleichsversuch nicht frisch platiniert war, lagerte sich über das stetige Zurückgehen der Nadel ein leichtes unregelmässiges Hin- und Herschwanken (worauf erst an andrer Stelle*) näher eingegangen werden kann). Daher sind einige Male zwei aufeinanderfolgende Beobachtungen durch Mittelbildung zu einer zusammengezogen.

	t (Min.)		I (10^{-6} Amp.)	$-\frac{\Delta I}{\Delta t}$	$1000\,k_2$	$1000\,k_2$ korr.
B_2	71		9·5 extrapoliert			
	74		8·8			
				0·170	2·9	1·57
	87		6·6			
				0·092	3·17	1·29
	111		4·4			
	112	Lösungen vertauscht	4·35 } extrapoliert			
A_3			5·25 } extrapoliert			
	115½		4·9			
				0·082	4·0	1·78
	124		4·2			

I lässt sich für jede der Beobachtungsperioden im Elektrolysiergefäss hinreichend sicher auf die Augenblicke extrapolieren[1]), wo am Beginn und Ende der betreffenden Periode die Lösungen vertauscht wurden, und daraus sieht man, dass die Versuchslösung sich jedesmal schneller zersetzt hat als die Vergleichslösung, dass also die stromdurchflossenen Elektroden beschleunigen. Für die Rk in den Zeiten, wo die Lösungen ausser Berührung mit den Elektroden waren, ergaben sich, wie Tabelle 5 zeigt, ziemlich konstante Werte von k_2, die etwa so gross

Tabelle 5.

Zerfall ohne Platin: zwischen den Beobachtungsperioden:	$-\frac{\Delta I}{\Delta t}$	$1000\,k_2$	Gleichzeitiger Zerfall mit Platin: Beobachtungsperiode:	$-\frac{\Delta I}{\Delta t}$	$1000\,k_2$
A_1 und A_2	0·505	1·48	B_1	0·71	1·84
B_1 und B_2	0·204	1·45	A_2	0·27	2·6
A_2 und A_3	0·0525	1·35	B_2	0·119	3·1

sind wie im ersten Stadium der Rk in Berührung mit den Elektroden. Daraus folgt, dass die homogene Rk noch strenger bimolekular ist, als es die Versuche mit dauernd im Elektrolysiergefäss befindlichen Lösungen zeigen. Ist die Rk an den Elektroden von n. Ordnung, so ist im ganzen:

$$-\frac{dI}{dt} = k_2 I^2 + k_n I^n.$$

Da der Unterschied zwischen der RG mit und ohne Platin anfangs sehr klein, am Schluss am grössten ist[2]), mit andern Worten, das Glied

[1]) Nicht linear, sondern mit dem in der Nähe gefundenen k_2.

[2]) Deutlichster Beweis: Zur Zeit der ersten Vertauschung ist I in beiden Lösungen auf 23 und 26·5 gesunken, also um kaum verschiedene Beträge, zwischen der dritten und vierten Vertauschung dagegen ist B_2 von 9·5 auf 4·35, also um 54%, Lösung A dagegen, die nicht in Berührung mit Platin war, nur von 7·4 auf 5·25, also um 29% gesunken.

$k_n I^n$ um so mehr hervortritt, je kleiner I ist, so muss $n < 2$ sein; ich habe $n = 1$[1]), also:

$$-\frac{dI}{dt} = k_1 I + k_2 I_2$$

angenommen und durch Vergleich einiger mit Platin gefundener k_2-Werte mit dem nach Tabelle 5 gefundenen Mittelwert ohne Platin $k_1 = 0{\cdot}01$ (Minute^{-1}) ermittelt; mit Hilfe dieser Zahl[2]) ergeben sich die in Tabelle 3 und 4 als k_2 korr. bezeichneten Werte aus der Formel:

$$k_2 \text{ korr.} = k_2 [1 - {}^1/_2 k_1 \Delta t + {}^1/_{12} (k_1 \Delta t)^2 \ldots] - k_1 / I_1 .$$

Man erhält so Zahlen, die bis auf die ersten kleinen in Tabelle 4 und die letzten grössern, namentlich in Tabelle 3 unregelmässig um den ohne Platin beobachteten k_2-Wert schwanken[3]). Die Übereinstimmung der Mittelwerte beider Tabellen ist ein Zeichen für die Reproduzierbarkeit des Rk-Verlaufs, und insofern der Zustand der Kathode bei beiden Versuchen verschieden war (in Tabelle 3 frisch platiniert, in Tabelle 4 „vergiftet"), auch dafür, dass tatsächlich nur die Diffusionsgeschwindigkeit des Hypojodits zur Kathode gemessen wird. Das Nichtsinken der Konstanten k_2 korr. am Schluss lässt vermuten, dass das Gleichgewicht oder ein sonstiger stationärer Strom noch weit entfernt ist, dass also kaum ein so grosser konstanter Betrag von der Stromstärke abzuziehen ist, als Seite 341 als obere Grenge angegeben wurde.

Die katalytische Wirkung der Elektroden ohne Stromdurchgang wurde bei diesen nur orientierenden Versuchen nicht ermittelt. Über die Wirkung des Stromdurchgangs lässt sich folgendes vermuten: Direkt bildet er nach der auch hier bestätigten Auffassung an der Anode ebensoviel Hypojodit, als an der Kathode verschwindet, beeinflusst also den Rk-Verlauf nicht. Indirekt aber kann er wirken, erstens, indem die Polarisation der Anode ihre katalytische Wirksamkeit ändert (vgl. S. 329 oben). Aber dazu ist hier die Polarisation zu schwach; ist z. B. die Anode ebenso gross wie die Kathode (bei mir war sie weit grösser),

---

[1]) Dass n eine ganze Zahl sein muss, ist namentlich für heterogene katalytische Rkn nicht selbstverständlich.

[2]) Da k_1 dem Volumen umgekehrt proportional ist, ist (unter Vernachlässigung des Unterschiedes von 200 und 180 ccm) für den letzten Teil von Tabelle 3 (nach Entnahme der zweiten Probe) der dem Volumen von nur 130 ccm entsprechende Wert $k_1 = 0{\cdot}014$ benutzt.

[3]) Will man die Konstanz des Geschwindigkeitskoeffizienten mit der bei andern Rkn beobachteten vergleichen, so muss man berücksichtigen, dass sie bei der bisher üblichen Benutzung der „vom Anfang an integrierten" Formeln besser erscheint, als sie auf die einzelnen Intervalle bezogen tatsächlich ist.

so steigt an ihr die JO'-Kz ebenso stark, als sie an der Kathode sinkt, d. h. aufs Doppelte, die Polarisation beträgt also, da die Verarmung des im Überschuss vorhandenen J' zu vernachlässigen ist, 29 log 2, also nicht einmal 9 Millivolt[1]). Zweitens verhindert der Grenzstrom eine katalytische Wirkung der Kathode auf die Jodatbildung, indem er so viel Hypojodit, als überhaupt hindiffundieren kann, schon reduziert; an der Anode dagegen bewirkt der Strom, dass an ihr JO' in höherer Kz der katalytischen Wirkung des Metalls unterliegt als ohne Strom. Ist die RG am Platin der JO'-Kz an ihm proportional, so heben sich, wie man leicht nachrechnen kann, die zu zweit genannten Wirkungen des Stroms auf beide Elektroden gegenseitig auf. Nun spricht die Konstanz von k_2 korr. in der Tat dafür, dass die Ordnung der katalytischen Rk gleich 1, sicher kleiner als 2 ist, also dürfte der Betrag der katalytischen Umsetzung durch den Stromdurchgang kaum beeinflusst werden und die beobachtete Wirkung der Elektroden eine rein katalytische sein. Sie führt übrigens sicher nicht zu weitgehender Verarmung des Hypojodits am Platin, denn dann müsste der anodische Grenzstrom weit grösser sein, als der Oxydation nur zu Hypojodit entspricht (vgl. Seite 327 und 337).

Die störende Wirkung der Elektroden kann man durch Verkleinerung der Platinoberfläche vermindern. Die Hilfselektrode ist entbehrlich, wenn man weiss, welche Spannung man aussen anlegen muss, um während des ganzen Versuchs den Grenzstrom zu erzielen. Die Kathode wählt man am besten so klein, als die Empfindlichkeit des Strommessers zulässt; die Anode so klein, als es ohne zu starke Verarmung an J' möglich ist[2]). Das Volumen der Rk-Lösung soll möglichst gross sein.

Schon nach diesen orientierenden Versuchen kann man also ziemlich sicher sagen, dass sich der Verlauf des Hypojoditzerfalls im homogenen System durch Beobachtung des Reststroms bei etwa 0·2 Volt kathodischer Polarisation messen lässt, und als bestätigt betrachten, dass die Rk bimolekular ist. Natürlich bedarf die Methode, die sich wahrscheinlich noch auf andere Rkn ausdehnen lässt, noch einiger Durcharbeitung.

Der bimolekulare Verlauf findet den einfachsten Ausdruck in der Annahme, dass auch hier J o d i t als Zwischenstufe auftritt, die mit einer

---

[1]) Dass diese Kz-Polarisation bei so schwachen anodischen Strömen fast die ganze Polarisation ausmacht, zeigt der Versuch Tabelle 2.

[2]) Ist die Ordnung der katalytischen Rk > 1, so erhöht der Stromdurchgang ihren Betrag um so mehr, je kleiner die Anode ist.

im Verhältnis zu ihrer Entstehung grossen Geschwindigkeit weiter reagiert. Mit Berücksichtigung der von Foerster und Gyr[1]) gefundenen Tatsache, dass sowohl Mangel an HJO als an JO' die Rk verzögert, wäre das Schema der ersten Rk-Stufe, deren Geschwindigkeit gemessen wird:

$$JO' + HJO = J' + HJO_2$$ [2]).

Wegen der zweiten Stufe kann man hauptsächlich schwanken zwischen:

$$2\,JO_2' = JO' + JO_3' \quad \text{und:} \quad JO_2' + JO' = J' + JO_3'.$$

Dieser Mechanismus gibt freilich keine Rechenschaft von der Beschleunigung der Rk durch Jodion; diese wird wohl dazu zwingen, die erste Stufe nochmal in zwei zu zerlegen. Die Hypothese der jodigen Säure als Zwischenstufe gewinnt aber noch eine besondere Bedeutung: nach Bray[3]) entsteht bei der Oxydation von Jodid zu Jodat fast immer zuerst JO', und wenn dieses nur auf dem Wege über JO_2' Jodat bildet, so entsteht Jodat in allen diesen Fällen unmittebar nur aus Jodit. Das gleiche vermutet aber Bray[4]) für die einzige bis jetzt bekannte Rk, wo Jodat sehr rasch entsteht, und es daher höchst wahrscheinlich ist, dass es nicht durch Selbstzersetzung von Hypojodit entsteht, nämlich:

$$3\,ClO_2' + 2\,J' = 2\,JO_3' + 3\,Cl'.$$

Zusammengefasst heisst das: Jodat entsteht immer direkt nur aus Jodit. Diese letzte Stufe der Rkn verläuft immer schnell, und ob die Gesamtreaktion rasch verläuft, hängt nur davon ab, ob JO_2' schnell entsteht. Das geschieht nicht bei der Selbstzersetzung von Hypojodit, sondern nur durch Oxydationsmittel, die ihrerseits JO' weiter zu oxydieren vermögen; und dass gerade chlorige Säure das einzige bis jetzt bekannte Oxydationsmittel mit dieser Fähigkeit sein soll, ist bei der Analogie zwischen $HClO_2$ und HJO_2 nicht unwahrscheinlich, die die von Bray wahrscheinlich gemachte erste Rk-Stufe:

$$ClO_2' + JO' = ClO' + JO_2'$$

als einfachen Austausch eines Sauerstoffatoms erscheinen lässt.

Nimmt man noch meine Hypothese über die elektrolytische Jodatreduktion hinzu, so gewinnt man den Eindruck, die Jodsäure stehe in genetischer Beziehung[5]) zu den niedrigern Oxydationsstufen nur durch

---

[1]) Z. f. Elektroch. **9**, 1 (1903).

[2]) Dieselbe Rk von rechts nach links bestimmt möglicherweise die Geschwindigkeit der elektrolytischen Jodatreduktion (vgl. S. 331—333).

[3]) Diese Zeitschr. **54**, 467 (1906).

[4]) Diese Zeitschr. **54**, 731 (1906), insbesondere S. 746.

[5]) Dass der Reaktionsweg durch rein chemische (genetische) Beziehungen und nicht durch Stabilitätsbedingungen geregelt wird, ist, worauf mich Herr Prof. Luther während der Drucklegung dieser Arbeit aufmerksam machte, der hauptsächlich leitende Gedanke der angeführten Arbeiten von Bray.

Vermittlung der jodigen Säure, und zwar sei auf dem Wege zwischen JO_2' und JO_3' nur ein kleiner, auf dem Wege zwischen JO_2' einerseits, JO', J' und J_2 anderseits aber meist ein grosser chemischer Widerstand zu überwinden.

Zusammenfassung.

Es wird wohl zum ersten Male[1]) versucht, aus solchen Beträgen von Reströmen, die sich in einem gewissen Gebiet der Elektrodenspannung nicht mit dieser ändern (ich nenne sie Grenzströme) zu schliessen, welcher Vorgang an einer Elektrode stattfindet. Zum Vergleich (zur Eichung der Anordnung) dient der kathodische Grenzstrom in saurer Jod-Jodkaliumlösung, der auf Verarmung an Jod nahe der Elektrode beruht und durch die Diffusion des Jods zu ihr bestimmt ist. Auf diese Art wird folgendes gefunden:

1. In saurer Jod-Jodkaliumlösung, die so verdünnt ist, dass sich an der Anode kein festes Jod abscheidet, treten zwei anodische Grenzströme auf; der erste entspricht der Verarmung an Jodid und Oxydation zu Jod, der zweite der Verarmung an Jodid und Jod unter Oxydation zu unterjodiger Säure.

2. In alkalischer Jodlösung werden zwei kathodische Grenzströme erreicht; beim ersten tritt Verarmung an Hypojodit unter Reduktion zu Jodid ein, beim zweiten Verarmung auch an Jodat unter Reduktion zu Jodid. Der besondere Verlauf der Stromspannungskurve lässt sich so deuten, dass Jodat primär zu Jodit (JO_2') reduziert wird. In derselben Lösung tritt ein anodischer Grenzstrom auf; er entspricht der Verarmung an Jodid unter Oxydation zu Hypojodit.

3. Der Grenzstrom der Hypojoditreduktion wird dazu benutzt, die Kinetik der chemischen Jodatbildung aus Hypojodit zu untersuchen, und der bimolekulare Verlauf bestätigt, der es nahelegt, dass auch hier jodige Säure als Zwischenstufe auftritt. Dabei wird auch festgestellt, dass Platin die Reaktion beschleunigt.

Die Versuche wurden im Sommer 1905 im chemischen Institut der Universität Greifswald ausgeführt. Das Manuskript war um die Jahreswende im wesentlichen fertig, wurde aber im April 1906 noch etwas umgearbeitet und dabei auch die inzwischen erschienene Literatur berücksichtigt.

[1]) Gleichzeitig ist es durch Weigert geschehen, worüber aber der bisher erschienene Auszug (siehe Seite 328, Fussnote 3) nur Andeutungen enthält.

Berlin, 3. Mai 1906.

Die Umwandlungstemperatur des Natriumbromids. Ein neuer definierter Punkt für die Thermometrie.

Von

Theodor W. Richards und **Roger C. Wells**[1]).

(Mit 2 Figuren im Text).

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Harvard.)

Einleitung.

Neuere Arbeiten haben gezeigt, dass sich die Umwandlungstemperaturen zahlreicher kristallisierter Salze genügend genau bestimmen lassen, um zur Eichung von Thermometern zu dienen[2]). Eine Anzahl solcher Punkte wurde von Richards und Churchill angenähert ermittelt und einer davon, nämlich die Umwandlung des Natriumsulfats bei 32·383°, wurde von Richards und Wells mit grosser Genauigkeit in bezug auf die internationale Skala festgelegt.

Es erscheint sehr wünschenswert, dass möglichst viele solcher Punkte mit grosser Genauigkeit festgelegt werden, da sie es ermöglichen, unabhängig von dem Besitz von Normalthermometern nur mit Hilfe reinen Materials Temperaturen zu definieren. Unter den vielen Umwandlungspunkten, welche sich der Untersuchung darbieten, versprachen zwei besondern Nutzen: der bei 50·7° gelegene des Natriumbromids, der, ungefähr die Mitte zwischen Gefrier- und Siedepunkt des Wassers bildend, es ermöglicht, die Mitte der Thermometerskala zu eichen, und der Umwandlungspunkt des Natriumchromats, welcher ungefähr der gewöhnlichen Laboratoriumstemperatur entspricht. Der erste dieser beiden Punkte wird in vorliegender Arbeit behandelt, während eine erschöpfende Besprechung des letztern in einer demnächst erscheinenden andern Arbeit erfolgen soll.

---

[1]) Proc. Amer. Acad. **41**, 435 (1906). Aus dem Englischen übersetzt von H. v. Halban.

[2]) Richards, Amer. Journ. of Science **6**, 201 (1898). — Richards und Churchill, Proc. Amer. Acad. **34**, 277 (1899). — Richards und Wells, Proc. Amer. Acad. **38**, 431 (1902); auch Diese Zeitschr. **26**, 690 (1898).

Beide Punkte wurden von Richards und Churchill in der oben erwähnten Arbeit angenähert bestimmt, aber diese Bestimmungen waren nur ganz vorläufige und bedurften sorgfältiger Wiederholung.

Bekanntlich wird der Umwandlungspunkt eines kristallisierten Salzes durch Verunreinigungen in hohem Grade beeinflusst, ganz wie der Schmelzpunkt eines reinen Stoffes. Es ist also grosse Reinheit erforderlich, wenn eine genau definierte Temperatur erreicht werden soll, und deshalb sind vom praktischen Standpunkt diejenigen Salze unter sonst gleichen Umständen vorzuziehen, welche sich am leichtesten rein erhalten lassen. Die Reinigung des Materials ist hier wie bei jeder genauen chemischen Untersuchung von entscheidender Bedeutung, und deshalb sollten derartige Untersuchungen nicht in physikalischen, sondern in chemischen Laboratorien ausgeführt werden.

Wie schon gesagt, ist die Leichtigkeit der Reinigung eines der wichtigsten Kriterien bei der Wahl des Salzes, aber durchaus nicht das einzige. Es ist auch von Bedeutung, dass das Salz eine möglichst grosse Umwandlungswärme hat, so dass der zufällige Einfluss der Aussenwärme und der Verunreinigungen möglichst klein wird. Ferner ist es wünschenswert, dass das Salz nicht viele Hydrate bildet, denn in diesem Falle besteht die Gefahr der Verwechslung und als Folge davon ungenaue Resultate. Es ist auch, allerdings von geringerer Bedeutung, dass die Volumenveränderung, welche die Umwandlung begleitet, nicht zu gross ist, damit etwaige Änderungen des Barometerstandes von geringem Einfluss sind. In der Regel ist jedoch die letzte Bedingung nicht wesentlich; denn selbst wenn die Volumenveränderung so gross ist, wie beim schmelzenden Eise, machen sich die durchschnittlichen Barometerschwankungen auf den empfindlichsten Thermometern kaum bemerkbar.

Vom Standpunkte der Phasenregel ist die Umwandlungstemperatur eines kristallisierten Salzes ein vierfacher Punkt, welchem die Koexistenz von vier Phasen entspricht. Für die Praxis empfiehlt es sich jedoch mehr, einen andern Punkt zu bestimmen, der mit dem obigen fast identisch und bei Anwesenheit des wasserfreien Salzes und von Wasser durch die Koexistenz von drei Phasen: Hydrat, wasserfreies Salz und Lösung, und einem bestimmten Druck definiert ist, nämlich dem Atmosphärendruck vermehrt um den Druck der kleinen Flüssigkeitsschicht, welche das Thermometergefäss umgibt. Diese vier Bedingungen — drei Phasen und der Druck — entsprechen in diesem Falle den $n + 2$ Bedingungen, welche in einem System von $n = 2$ Komponenten einen Punkt bestimmen. Theoretisch ist die Temperatur konstant, solange auch nur die geringste Menge jeder dieser Phasen vorhanden ist, aber

in der Praxis ist es gut, von jeder eine grössere Menge zu haben, damit sich das Gleichgewicht so schnell wie möglich einstellt, und Überhitzung und Unterkühlung möglichst vermieden werden.

Im vorliegenden Falle besteht die Reaktion in einer Umwandlung des Dihydrats ($NaBr_2 2H_2O$) in das wasserfreie Salz ($NaBr$) und dessen gesättigte Lösung; der Vorgang wird angenähert durch folgende Gleichung dargestellt:

$$103\,NaBr,\ 36\,H_2O = 61\,NaBr + 42\,NaBr,\ 36\,H_2O.$$

Diese Gleichung beruht auf der bekannten Tatsache, dass eine gesättigte Lösung von Bromnatrium bei der Umwandlungstemperatur etwa 116·8 Teile wasserfreies Salz auf 100 Teile Wasser enthält, mit andern Worten, es lösen sich fast genau 42 g des wasserfreien Salzes in den zwei Molen (36 g) Wasser, welche aus einem Mol des Hydrats in Freiheit gesetzt werden. Die Umwandlung ist aus dem beistehenden Löslichkeitsdiagramm ersichtlich (Fig. 1).

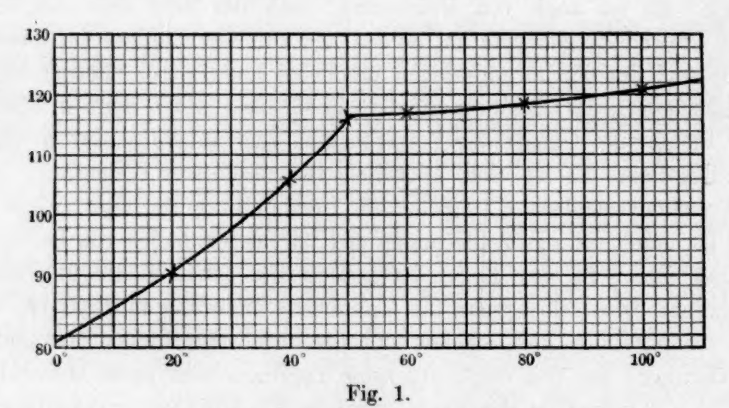


Fig. 1.
Löslichkeit von Bromnatrium in Wasser.

Die Wärmetönung dieser Reaktion lässt sich leicht annähernd berechnen, wenn auch die Daten für eine genaue Berechnung fehlen. Augenscheinlich genügt es, wenn man den Einfluss einer etwa mit der Reaktion verbundenen Änderung der spezifischen Wärme des Systems vernachlässigt, die Lösungswärmen des wasserfreien Salzes und des Hydrates voneinander abzuziehen. Man erhält so die hypothetische Reaktionswärme bei 20°, welche, um den Wert für 50° zu erhalten, noch einer Korrektur bedarf.

Nun hat Thomsen gefunden, dass die Lösungswärme eines Mols kristallisierten Bromnatriums in Wasser — 4·71 Kalorien oder — 19·7 Kilojoule, die des wasserfreien Salzes dagegen nur — 0·19 Kalorien oder

— 0·8 Kilojoule beträgt. Vernachlässigen wir die Verdünnungswärme des bei der Umwandlung gelösten Anteils, so erhalten wir für die Umwandlungswärme $-19{\cdot}7 + \frac{61}{103} \cdot 0{\cdot}8 = 19{\cdot}2$ Kilojoule. Es ist von Interesse, dieses Ergebnis mit den Schmelzwärmen entsprechender Mengen von Systemen aus einem Bestandteil zu vergleichen. Die Schmelzwärme des Wassers beträgt 5·8 Kilojoule, die des Broms 5·4 Kilojoule, die des Jods 6·3 und die des Phosphors 0·6 für ein Grammatom. Aus diesem Vergleich geht hervor, dass trotz seines hohen Molekulargewichts (139) das Natriumbromid, was seine Umwandlungswärme anbetrifft, den günstigsten Systemen aus einem Bestandteil an die Seite gestellt werden kann.

Es ist nun von grösster Bedeutung, so genau wie möglich den Einfluss von Verunreinigungen auf die Umwandlungstemperatur des Bromnatriums zu ermitteln. Als Beispiel diene Chlornatrium, wohl die wahrscheinlichste Verunreinigung. van 't Hoff hat theoretisch, und Löwenherz experimentell[1]) bewiesen, dass der Umwandlungspunkt eines kristallisierten Salzes durch Zusatz eines andern Stoffes ebenso erniedrigt wird, wie ein Schmelzpunkt. Löwenherz fand, dass die molekulare Erniedrigung für Nichtelektrolyte eine konstante und für andere Natriumsalze nahezu konstant war. Die Ursache dieser letztern Erscheinung besteht zweifellos darin, dass die Dissociation der zugefügten Natriumverbindung durch die grosse Konzentration des in der gesättigten Lösung bereits vorhandenen Natriumions stark zurückgedrängt wird. Da die Verhältnisse hier ebenso liegen, können wir annehmen, dass etwa anwesendes Chlornatrium sich praktisch wie ein Nichtelektrolyt verhalten wird. Betrachtet man nun den Umwandlungsvorgang einfach als das Schmelzen des Hydrats, so gelangt man auf Grund eines einfachen thermodynamischen Kreisprozesses zu der annähernd geltenden Gleichung $\lambda = \frac{n}{N} \cdot \frac{RT^2}{\Delta t}$ für die Umwandlungswärme des kristallisierten Salzes, in welcher n und N die Molenzahlen der Verunreinigung, bzw. des als Lösungsmittel betrachteten Salzes und Δt die durch den Zusatz bewirkte Verschiebung des Umwandlungspunktes bedeutet, wobei vorausgesetzt wird, dass n gegen N als sehr klein betrachtet werden kann. Führen wir den oben erhaltenen Wert von λ und die Molekulargewichte ein, so ist leicht ersichtlich, dass ein Gewichtsprozent dieser Verunreinigung die Umwandlungstemperatur um etwa einen Grad herabdrücken wird. Mit andern Worten, die Erniedrigung des Umwandlungspunktes von Natriumbromid würde ungefähr so viel Tausendstelgrade, als die

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 70 (1895).

Verunreinigung durch Chlornatrium Tausendstelprozente betragen; einer Verunreinigung von 0·002 % würde also eine Depression von etwa 0·002° entsprechen. Dies ist natürlich aus verschiedenen Gründen nur eine grobe Annäherung. Denn erstens liegt der Umwandlungspunkt bei 50·7°, während die Reaktionswärme der Temperatur von 20° entspricht, und zweitens ist die Umwandlung kein einfacher Schmelzprozess, wenn auch die van 't Hoffsche Gleichung annähernd gilt. Es lohnt sich jedoch nicht, eine genauere Berechnung zu versuchen, da derselben eine eingehende experimentelle Untersuchung der Rolle des Chlornatriums in dieser Mischung vorausgehen müsste. Es ist nicht bekannt, ob diese Salze in beiden festen Phasen isomorphe Mischungen bilden, ein Umstand, aus dem sich eine Reihe von Komplikationen ergeben, welche sich auf Grund des vorliegenden Materials nicht verfolgen lassen. Immerhin gibt obige Rechnung den maximalen Einfluss eines Stoffes mit einem so niedrigen Molekulargewicht (58·5). Natürlich würden Stoffe von höherm Molekulargewicht bei gleicher prozentischer Verunreinigung einen noch geringern Einfluss haben und also hier noch weniger zu berücksichtigen sein. Experimentell fanden wir, dass Bromnatrium, welches etwa 0·02 % Chlornatrium enthielt, bei einer nur um 0·013 oder 0·014° zu tiefen Temperatur „schmolz".

Es ist nun von Interesse, den Einfluss von Verunreinigungen in Natriumbromid mit dem in Wasser zu vergleichen. Die durch ein Mol eines Nichtelektrolyten in einem Liter Wasser hervorgebrachte Depression beträgt 1·86°, ein Gehalt von 0·01 % des Elektrolyten Chlornatrium würde also eine Verschiebung um 0·006° bewirken. Der Einfluss der Verunreinigung ist also hier etwas kleiner als im Falle des Bromnatriums; dieser Vergleich zeigt deutlich, welche Bedeutung die Reinheit des Materials im letztern Falle besitzt.

Die Darstellung des Natriumbromids.

Die Herstellung reinen Bromnatriums begegnete unerwarteten Schwierigkeiten, die sich jedoch überwinden liessen, und das Ergebnis der vorliegenden Arbeit muss in der Hauptsache als endgültig betrachtet werden. Die Sache ist schwieriger als beim Natriumsulfat, und wir können das Bromid nicht so ohne Vorbehalt empfehlen wie das Sulfat. Immerhin ist die Darstellung, wenn auch nicht so leicht, doch keineswegs unmöglich, und das Resultat wird zweifellos praktisch verwertet werden können. Zuerst wurde versucht, die zwei im Handel erhältlichen Sorten des Salzes durch Umkristallisieren als Dihydrat zu reinigen, in der Hoffnung, dass sich das Chlorid infolge seines sehr tiefen

Umwandlungspunktes auf diese Weise leicht entfernen lassen würde. Alle diese Versuche hatten aber keinen befriedigenden Erfolg. Obwohl das Bromid mit jeder Kristallisation reiner wurde, was sich aus dem stetigen Steigen der Umwandlungstemperatur ergab, liess die Langsamkeit, mit der dies geschah, einen endgültigen Erfolg unerreichbar erscheinen. Das käufliche Salz zeigt einen um mehrere Grade falschen Schmelzpunkt, und eine Probe schmolz selbst nach achtmaligem Umkristallisieren mehr als einen halben Grad zu tief. Solches Material kommt natürlich gar nicht in Frage. Vielleicht war irgend eine andere isomorphe Beimischung ausser Chlornatrium vorhanden. Ohne uns weiter um die Ursache dieser Schwierigkeit zu kümmern, stellten wir alle weitern Portionen aus reiner Bromwasserstoffsäure oder Brom und reinem Alkali dar.

Die nächste Darstellung des Bromnatriums erfolgte aus gereinigtem Natriumcarbonat und Bromwasserstoffsäure. Das Natriumcarbonat war fünfmal umkristallisiert, und das Brom, welches zur Bereitung der Bromwasserstoffsäure diente, war durch Lösen in Bromcalcium und Fällen mit Wasser von Chlor befreit. Die Darstellung der Bromwasserstoffsäure aus dem Brom erfolgte mit Hilfe von sorgfältig gewaschenem Phosphor und Wasser. Auf diese Weise bereitete Bromwasserstoffsäure enthält Phosphor und manchmal Spuren von Arsen, welche Verunreinigungen sich jedoch leicht durch dreimalige fraktionierte Destillation beseitigen liessen. Die Reinheit sowohl des Produktes als auch des Rückstandes wurde jedesmal mit Ammoniummolybdat geprüft. Nach der ersten Destillation von 8 kg 5%iger Bromwasserstoffsäure blieb ein Rückstand, welcher etwa 30 g geglühten Phosphormolybdänoxyds ergab. Der Rückstand der zweiten Destillation ergab nur $^1/_4$ g, und der der dritten Destillation gab gar keine Fällung mit Ammoniummolybdat. Das Destillat war natürlich noch reiner, da sich die Verunreinigungen im Rückstand anreichern. Vor jeder Destillation wurde Bromwasser zugesetzt, um etwa vorhandenes Jod mit den ersten wässerigen Fraktionen zu entfernen. Es wurde nicht versucht, das Jod nach Stas durch Zusatz von Zinkoxyd zu entfernen, da uns die Wirksamkeit dieses Mittels zweifelhaft erschien. Wie später gezeigt wird, war das so hergestellte Natriumbromid (Probe II) sehr rein, aber es hatte noch nicht den höchsten erreichbaren Grad der Reinheit, da einmalige Behandlung mit Bromcalcium meist nicht genügt, um jede Spur von Chlor aus dem käuflichen Brom zu entfernen. Es wurden einige Portionen auf diese Weise hergestellt, und die Reinheit des Endprodukts variierte je nach dem Chlorgehalt des rohen Broms von nahezu vollkommener Reinheit bis zu einem Gehalt von 0·05% Chlornatrium.

Um dies nachzuweisen und kleine Schwankungen der Umwandlungstemperatur zu erklären, bedurfte es mühsamer, zeitraubender Bromsilberbestimmungen, welche mit der Genauigkeit von Atomgewichtsbestimmungen ausgeführt werden mussten. Es erscheint überflüssig, diese Analysen hier im einzelnen zu besprechen, da alle zu den endgültigen Messungen verwendeten Proben so chlorfrei als irgend möglich waren, aber diese Analysen lohnten reichlich die auf sie verwendete Mühe, denn sie dienten nicht nur zum Nachweis der geringen Verunreinigung des Broms, sondern sie führten auch zu dem später begründeten Zweifel an der Richtigkeit der gebräuchlichen Atomgewichte des Natriums und des Chlors.

Die Ursache dieser Schwierigkeit bei der Herstellung reinen Broms ist leicht ersichtlich. Die Entfernung des Chlors aus dem Brom durch Auflösen in Bromcalcium und Fällen mit Wasser beruht auf der Verteilung des Chlors zwischen zwei Phasen, wobei der weitaus grössere Teil in die wässerige Phase geht. Ist der ursprüngliche Chlorgehalt des Broms gering, so mag man schon durch einmalige Behandlung ein gutes Produkt erhalten, im andern Falle aber ist wiederholte Behandlung erforderlich, um jeden wägbaren Chlorgehalt zu entfernen. Eine der zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur verwendeten Bromnatriumportionen war aus Brom bereitet, welches mehrmals in dieser Weise gereinigt und ausserdem wiederholt destilliert worden war[1]). Diese Portion, welche vielleicht die höchste auf irgend welchem Wege erreichbare Reinheit besass, ist im folgenden mit III bezeichnet. Eine vierte (als IV bezeichnet) wurde auf andere Weise dargestellt. Kaliumpermanganat wurde umkristallisiert, bis sich eine kleine Probe nach dem Fällen mit Alkohol und Abfiltrieren des Mangansuperoxyds als chlorfrei erwies. Schwefelsäure wurde so lange gekocht, bis sie kein Chlor mehr enthielt. Mit Hilfe dieser beiden Stoffe wurde Brom aus einer grossen Menge reinen Bromnatriums (Portion II) in Freiheit gesetzt und, nachdem es mit Bromidlösung geschüttelt worden war, zweimal destilliert. Dieses sehr reine Brom wurde mit einer sorgfältig gereinigten ammoniakalischen Sodalösung in einer Schale aus schwer angreifbarem Glase vermischt (denn Platin hätte etwas angegriffen werden können), und die Bromnatriumlösung wurde sofort nach Beendigung der Operation in ein Platingefäss gebracht.

Das verwendete Ammoniak war aus Ammoniumsulfat hergestellt,

---

[1]) Diese Probe hatte Th. W. Richards zur Verwendung bei Atomgewichtsbestimmungen dargestellt.

welches nach der von Scott[1]) empfohlenen Methode durch Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure von Aminen befreit worden war. Es war dann noch zweimal in reines Wasser destilliert worden. Die Reaktion kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$3\,Na_2CO_3 + 2\,NH_3 + 6\,Br = 6\,NaBr + N_2 + 3\,CO_2 + 3\,H_2O.$$

Das Natriumcarbonat war stets in geringem Überschuss zugegen, welcher schliesslich durch etwas reine Bromwasserstoffsäure der oben beschriebenen Darstellung neutralisiert wurde. Das Salz wurde dreimal, unter vollkommener Trennung von der Mutterlauge, umkristallisiert. Auf diese Weise lässt sich sehr reines Material gewinnen, wenn Ammoniak, Brom und Natriumcarbonat rein sind. Zur Darstellung der fünften, letzten Portion Bromnatrium wurde elektrolytisch entwickelter Wasserstoff durch Brom, und die Mischung von Wasserstoff und Bromdampf durch ein erhitztes Rohr aus schwer schmelzbarem Glas geleitet. Das verwendete Brom wurde zur Reinigung zunächst von einem Bromid abdestilliert. Dann wurde die Mischung von Wasserstoff und Bromdampf vor dem Erhitzen durch mit Glasperlen gefüllte Glastürme geleitet, wo ihr eine Lösung eines reinen — aus einem Teil der Säure dargestellten — Bromids entgegenströmte. Der ganze Apparat war aus Glas ohne Gummiverbindungen zusammengestellt und die Strömungsgeschwindigkeit gering, aber es ist zu bezweifeln, ob durch die Berührung mit der Lösung viel gewonnen wurde. Der Grund, warum ein Gas sich auf diese Weise nur langsam reinigen lässt, liegt zweifellos darin, dass die Reaktion nur in der beschränkten Berührungsfläche zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase vor sich gehen kann[2]).

Eine grosse Quantität der so dargestellten Säure wurde durch Natriumbicarbonat von noch grösserer Reinheit als das bisher verwendete neutralisiert. Das Bicarbonat war aus einer Lösung von reiner, mehrmals umkristallisierter Soda, welche sich in einer Platinschale befand, durch andauernde Einwirkung von Kohlendioxyd gefällt. Am einfachsten geschieht dies, indem man die offene Schale unter eine Glocke setzt, in welcher ein Kohlensäuredruck von etwas mehr als einer Atmosphäre herrscht. Das Kohlendioxyd wurde durch Erhitzen von reinem, trockenem Natriumbicarbonat in einem grossen, bombenartigen Gefäss entwickelt und einmal mit einer verdünnten Lösung desselben Salzes gewaschen.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **79**, 147 (1901).

[2]) Tatsächlich fand Professor Baxter, der so freundlich war, sich für die Sache zu interessieren, in einer so bereiteten Säure einen nicht unbeträchtlichen Chlorgehalt. Aus den spätern Versuchen geht jedoch hervor, dass die aus solcher Säure dargestellte Probe V chlorfrei war.

Das so bereitete Natriumbromid diente, nachdem es dreimal umkristallisiert worden war, zu den letzten drei der unten bespochenen endgültigen Bestimmungen. Um jeden Zweifel an der Reinheit des Salzes zu beseitigen, wurde eine Probe davon durch Überführung in Bromsilber unter Beobachtung der bei Atomgewichtsbestimmungen üblichen Vorsichtsmassregeln analysiert und das Resultat mit dem einer ebenso ausgeführten Analyse einer Probe verglichen, welche aus Bromwasserstoffsäure von erwiesener Reinheit dargestellt war. Letztere stellten uns die Herren Professor Baxter und H. L. Frevert, die dieses Präparat zur Bestimmung des Atomgewichts des Kadmiums dargestellt hatten, in freundlichster Weise zur Verfügung. Beide Proben von Bromnatrium wurden sorgfältig von der Mutterlauge getrennt, im Vakuum getrocknet in einer Stickstoffatmosphäre geschmolzen, gewogen und auf die gebräuchliche Art durch Überführung in Bromsilber analysiert.

5·49797 g unseres Bromids gaben 10·03253 g Bromsilber, 3·64559 g der andern Probe gaben 6·65248 g, sämtliche Gewichte auf das Vakuum reduziert. Die auf 100000 Teile Bromnatrium sich ergebenden Mengen Bromsilber sind 182477, bzw. 182480, wonach die beiden Proben als identisch betrachtet werden können.

Diese beiden Analysen liefern jedoch ausserdem neue Daten zur Berechnung des Atomgewichtes des Natriums, welches sich zu 23·008 ergibt, wenn für Silber 107·930, für Brom 79·955 angenommen wird. Das neue Resultat aus dem Chlorid ist ebenfalls 23·008. Der Vergleich dieser beiden Resultate trägt zu der Überzeugung bei, dass das bei unsern Bestimmungen der Umwandlungstemperatur verwendete Salz rein war. Nur die geringe Zahl dieser Versuche und unsere Unsicherheit bezüglich des genauen Atomgewichts des Broms hält uns davon ab, diese Ergebnisse gesondert als Beitrag zur Literatur der Atomgewichtsbestimmungen zu veröffentlichen.

Methode der Bestimmung der Umwandlungstemperatur.

Der zu diesen Untersuchungen nötige Apparat besteht aus zwei Teilen: dem Thermometer und dem Behälter für das Salz. Die drei verwendeten Thermometer wurden alle durch das internationale Bureau für Masse und Gewichte in Sèvres auf das sorgfältigste geeicht. Sie sind schon in den frühern Abhandlungen genau beschrieben[1]). Es sind die als Tonnelot 11142 und Baudin 15200 und 15275 bezeichneten. Eine weitere Beschreibung erscheint hier überflüssig. Für den Behälter

[1]) Amer. Journ. of Science **6**, 201 (1898); Proc. Amer. Acad. **38**, 434 (1902).

wurden zwei verschiedene Anordnungen verwendet. Einmal befand sich das Salz in einem weiten Reagensrohr, und dieses in einem noch weitern zugeschmolzenen Rohr, welch letzteres in einen sehr tiefen Thermostaten so tief eingetaucht wurde, dass der Quecksilberfaden des Thermometers sich bei 50° kaum über das Wasserniveau erhob. Diese Anordnung bezweckte, den ganzen Faden auf der Umwandlungstemperatur zu erhalten, so dass keine nennenswerte Korrektur für das herausragende Ende erforderlich war.

Der bequemere Apparat, der bei den übrigen Bestimmungen verwendet wurde, war dem in der Abhandlung über das Sulfat beschriebenen nachgebildet. Seine Einrichtung ist in Fig. 2 wiedergegeben. Das mit dem Salz gefüllte Rohr war von einem Luftmantel (*A*), dieser von Wasser umgeben, welches durch einen elektrisch erwärmten Widerstandsdraht auf der gewünschten Temperatur — etwas oberhalb der Umwandlungstemperatur — erhalten wurde. Das Thermometer war von einem langen Mantel (*D*) aus starkem Glas umgeben, durch welchen aus einem grossen Thermostaten reines Wasser geleitet wurde, um den obern Teil des Thermometers auf derselben Temperatur zu erhalten wie das Quecksilbergefäss. Frühere Erfahrungen hatten uns gelehrt, die Abkühlung des Wassers auf dem Wege von dem erhöht angebrachten Thermostaten (*C*) zum Thermometer zu berücksichtigen. Die Abkühlung ist natürlich bei 50° noch beträchtlicher als bei 32°, der Umwandlungstemperatur des Sulfats. Um jeden Irrtum in bezug auf diesen Punkt zu vermeiden, wurde noch ein kleines Hilfsthermometer innerhalb des langen Wassermantels angebracht, um die dort herrschende Temperatur zu kontrollieren. Dieses Hilfsthermometer ist in der Figur nicht wiedergegeben. Um die Umwandlungstemperatur auf $^1/_{1000}{}^0$ angeben zu können, muss die Temperatur des Thermometerrohres auf $^1/_{10}{}^0$ genau festgelegt sein. Die gleichmässige Temperaturabnahme des strömenden Wassers betrug für die Länge des Quecksilberfadens nicht mehr als 0·4°, es konnte daher die beim Mittelpunkt des Fadens beobachtete Temperatur als seine mittlere Temperatur betrachtet werden. Der Thermostat (*C*) wurde infolgedessen so geheizt, dass die Temperatur des strömenden Wassers an diesem Punkt innerhalb eines Zehntelgrades mit der Temperatur des Umwandlungsgemisches zusammenfiel. Die Bedingungen für eine genaue Temperaturmessung waren auf diese Weise hinreichend erfüllt und alle unsichern Korrekturen vermieden. Um die durch die Korrektion im Luftmantel hervorgerufene Abkühlung auszugleichen, ist es erforderlich, die Temperatur des Wasserbades etwas oberhalb der der Mischung zu erhalten. Die Grösse dieser Differenz,

die davon abhängt, welche Fläche der Kopf des Apparates der äussern Luft darbietet, betrug in unserm speziellen Fall 2·5°. Durch dieses Temperaturgefälle regelte sich die Wärmezufuhr so gut, dass die Temperatur des Salzes durch mindestens zwei Stunden wunderbar konstant blieb. Der Rührer, mit welchem Salz und Lösung während der Beobachtung der Umwandlungstemperatur durcheinander gerührt wurden,

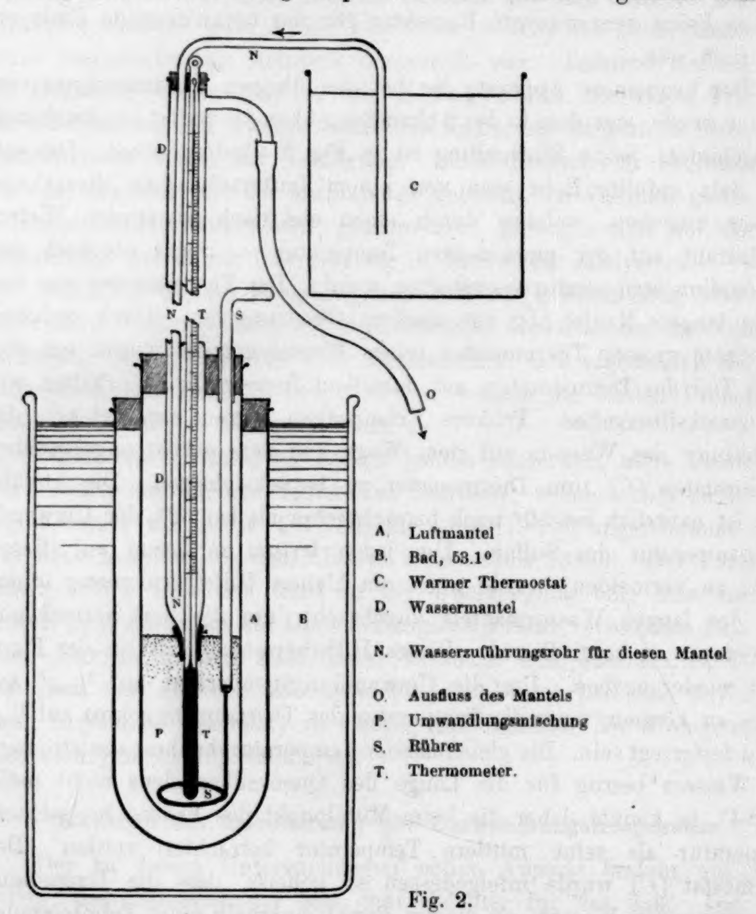


Fig. 2.

bestand aus einem gläsernen Stiel, in welchen ein starker Platindraht eingeschmolzen war. Es wurden zuerst Versuche mit einem Platinrührer angestellt, doch erschien uns sein Wärmeleitvermögen zu gross, und da der Behälter aus Glas war, konnte auch ein gläserner Rührer verwendet werden. Statt das Salz in einem Achatmörser zu pulverisieren, wie wir es mit dem Sulfat getan hatten, liessen wir es durch rasche

Abkühlung auskristallisieren. Es ist notwendig, das Salz auf irgend eine Art zu zerkleinern, um gut rühren zu können. Soviel wir erkennen konnten, wurde die Umwandlungstemperatur nicht durch die Grösse der Kristalle beeinflusst.

Das bei diesen Versuchen verwendete Eis war käufliches von grosser Reinheit. Vor dem Zerkleinern wurde es gut gewaschen und dann in sorgfältig gereinigtes, ausgekochtes, vorgekühltes Wasser eingetragen. Unter diesen Umständen schmilzt sehr wenig Eis, und das Wasser bleibt sehr rein. Ausserdem betrug der Rückstand einer grössern Menge dieses Eises nur ein Zehntausendstel eines Prozents. Diese geringe Menge hätte, selbst wenn sie aus Chlornatrium bestanden hätte, keinen nennenswerten Einfluss auf den Gefrierpunkt haben können, und wir fanden tatsächlich, dass das auf diese Weise von reinem Wasser umgebene Eis Resultate ergab, welche mit denen vollkommen übereinstimmten, die wir aus dem reinsten selbst hergestellten Eis erhielten.

Wie zu erwarten war, gaben die ersten Probeversuche zu tiefe Werte, weil noch Spuren von Chlorid anwesend waren. So zeigte z. B. Salz II nach einmaligem Umkristallisieren eine Umwandlungstemperatur von 50·661°, nach zweimaligem Umkristallisieren 50·670°, nach dem der dritten Kristallisation 50·671°. Es war nun nahezu rein, da der wahrscheinliche Wert 50·674° ist. Andere Proben gaben zunächst Werte zwischen 50·663 und 50·673°. Anderseits gab das Salz III, von welchem wir wussten, dass es reiner war, siebenmal hintereinander umkristallisiert konstant den Wert 50·674°. Nachdem also die Reinheit unseres Materials sowohl analytisch als physiko-chemisch erwiesen war, konnten wir daran gehen, eine endgültige Versuchsreihe mit der grösstmöglichen Sorgfalt auszuführen. Die Resultate dieser Versuche sind im folgenden gegeben.

Endgültige Bestimmungen der Umwandlungstemperatur.

Wie schon erwähnt, wurden bei den endgültigen Bestimmungen drei Thermometer verwendet. Das Tonnelotthermometer wurde für Salz III benutzt, welches siebenmal umkristallisiert worden war. Es ist mir eine Freude, an dieser Stelle Herrn J. B. Churchill zu danken, der mich durch sorgfältiges Umkristallisieren des Salzes und durch Assistenz bei den Temperaturmessungen unterstützte. Die Resultate der Messungen sind unten angeführt. Das für die Bestimmungen mit den beiden Baudinthermometern verwendete Salz, als V bezeichnet, war dreimal umkristallisiert. Die Temperaturmessungen sind wie üblich wiedergegeben und bedürfen keiner weitern Erklärung.

Endgültige Messungen.

Thermometer	*Tonnelot* 11142		*Baudin* 15275		*Baudin* 15200	
	Im Salz	Im Eis	Im Salz	Im Eis	Im Salz	Im Eis
Ablesung	50·647	+ 0·098	50·873	0·059	50·719	+ 0·089
Korr. f. Kalibrierung	+ 0·159	0·000	— 0·059	0·000	+ 0·064	— 0·001
„ „ innern Druck	+ 0·063	+ 0·016	+ 0·036	+ 0·013	+ 0·055	+ 0·009
„ „ äussern Druck	— 0·001	— 0·001	— 0·001	— 0·001	— 0·001	— 0·001
„ „ herausr. Faden	+ 0·005	0·000	0·000	0·000	0·000	0·000
	+ 50·873	+ 0·113	50·849	+ 0·071	50·837	+ 0·098
„ „ d. gen. Nullpunkt	— 0·113	←	— 0·071	←	— 0·098	←
	50·760		50·778		50·739	
„ des Fundamentalabstandes	+ 0·016		— 0·001		+ 0·036	
„ auf die Wasserstoffskala	— 0·102		— 0·102		— 0·102	
	50·674		50·675		50·673	

Die mit drei verschiedenen, von zwei Fabrikanten herrührenden Thermometern an zwei Salzproben verschiedener Darstellung zu weit auseinanderliegenden Zeitpunkten ausgeführten drei endgültigen Bestimmungen ergaben also die Werte 50·674, 50·675 und 50·673°. Die bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen diesen Zahlen muss zum Teil dem Zufall zugeschrieben werden, da die grösste Differenz kleiner ist, als der bei jeder einzelnen Messung mögliche Fehler. Das Mittel 50·674° kann als ein der wahren Umwandlungstemperatur nach der internationalen Wasserstoffskala sehr nahe kommender Wert betrachtet werden.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, zum Schlusse dem Rumford Fond der Amerikanischen Akademie der Künste und Wissenschaften unsern Dank für die pekuniäre Förderung dieser Untersuchungen auszusprechen.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können in die folgenden Sätze zusammengefasst werden:

1. Reines Natriumbromid kann nicht durch Umkristallisieren der gewöhnlichen käuflichen Sorten erhalten werden, sondern muss aus reinem Brom und reinem Natriumcarbonat dargestellt werden.

2. Unser so dargestelltes Salz entsprach bei der Analyse sehr genau dem neuen Wert für das Atomgewicht des Natriums 23·008, wenn für Silber 107·93, für Brom 79·955 angenommen wird. Es war daher voraussichtlich rein.

3. Die Umwandlungstemperatur des weniger reinen Materials stieg

bei fortgesetztem Umkristallisieren. Nur das reinste Material zeigte einen ganz konstanten Schmelzpunkt, die Konstanz des letztern ist also ein Anzeichen für die Reinheit des Salzes, es ist aber sicherer, das Salz ausserdem zu analysieren.

4. Bei Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln ist es ohne grosse Schwierigkeit möglich, den Wert für die Umwandlungstemperatur mit Salzen verschiedener Darstellungsweise zu verschiedenen Zeiten zu reproduzieren. Ein innerhalb 0·01° richtiger Wert ist leicht zu erreichen, und bei grösserer Sorgfalt ist auch viel grössere Genauigkeit möglich. Der Punkt ist daher zur Eichung von Thermometern verwendbar, wenn seine Bestimmung auch mehr Geschicklichkeit im chemischen Arbeiten erfordert als die der Umwandlungstemperatur des Natriumsulfats.

5. Der zurzeit richtige Wert der Umwandlungstemperatur nach der internationalen Wasserstoffskala ist 50·674°.

Eine neue Methode der Eichung von Thermometern unter 0°.

Von

Theodor W. Richards und Frederick G. Jackson[1]).

(Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Harvard.)

Innerhalb der letzten Jahre wurde die Theorie der physikalischen Chemie in nachhaltiger Weise durch Schlüsse beeinflusst, welche aus den Gefrierpunkten wässeriger Lösungen gezogen wurden, und zahlreiche Forscher haben Tatsachenmaterial zu diesem Gegenstande geliefert. Es sind jedoch die Ergebnisse dieser Arbeiten nur allzu häufig von zweifelhaftem Wert, selbst wenn alle erdenklichen Vorsichtsmassregeln zur Vermeidung von Überhitzung und Unterkühlung getroffen waren. Eine Ursache der Unsicherheit liegt in dem Mangel an Kenntnis bezüglich der Eichung der verwendeten Thermometer. Augenscheinlich wird eine Abweichung von einem Hundertstel eines Grades am Thermometer einen Fehler von einem Prozent im Resultat bedingen, wenn die durch den gelösten Stoff bewirkte Temperaturerniedrigung einen Grad beträgt, und solche Fehler kommen häufig vor. Die Bedeutung einer einfachen Methode zur Kalibrierung von Thermometern unterhalb des Gefrierpunktes des Wassers, sowohl für die Theorie als für die Praxis der physikalischen Chemie springt daher in die Augen. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Beschreibung der praktischen Handhabung einer Methode, welche von jedermann leicht ausgeführt werden kann, und welche schon von einem von uns in einer frühern Arbeit angedeutet worden ist[2]).

Augenscheinlich muss eine Lösung einer bestimmten Substanz von bestimmter Konzentration stets bei einer bestimmten Temperatur gefrieren. Wenn also die Gefrierpunkte einer Reihe von Lösungen dieser Substanz ein für allemal mit einem Thermometer von bekannter Genauigkeit bestimmt worden sind, so kann jedes beliebige Thermometer

---

[1]) Aus Proc. Amer. Acad. **41**, Nr. 21 (1906) übersetzt von H. v. Halban.

[2]) Th. W. Richards, Die Gefrierpunkte verdünnter Lösungen: Journ. Amer. Soc. **25**, 297 (1903); Diese Zeitschr. **44**, 570 (1903).

an irgend einem Orte der Welt für diese Punkte mit dem Normalthermometer durch Bestimmung seines Standes in denselben gefrierenden Lösungen verglichen werden. Werden die Angaben des Normalthermometers in eine Kurve aufgetragen, welche die Ablesung an der Thermometerskala als Funktion der Konzentration darstellen, so kann jeder Punkt eines beliebigen Thermometers geeicht werden. Diese Eichung wird augenscheinlich ausgeführt, indem man das Instrument in eine Mischung von zerstossenem Eis und Wasser taucht und die betreffende Substanz zufügt, bis es sich auf den gewünschten Punkt eingestellt hat. Eine analytische Bestimmung der Konzentration der Lösung ergibt dann ohne weiteres durch Vergleich mit der Normalkurve die wahre Temperatur, welche dieser Konzentration entspricht, und man erhält so die Abweichung des Thermometers. Wünscht man z. B. die Abweichung eines Thermometers bei —1·513° seiner Skala zu kennen, so taucht man das Thermometer in Eis und Wasser und fügt Salzsäure hinzu, bis dieser Punkt erreicht ist. Die Analyse ergibt dann, dass die Lösung 0·4085-normal ist. Mit Hilfe der unten gegebenen Normalkurve findet man rasch, dass dieser Konzentration die Ablesung 1·498° entsprechen sollte; das Thermometer zeigt also an diesem Punkt um 0·015° falsch. Der praktische Wert der Methode hängt augenscheinlich ganz von der Genauigkeit ab, mit der die Temperaturkonzentrationskurve ermittelt wurde. Diese Genauigkeit hängt erstens von der des Normalthermometers, zweitens von der Sorgfalt bei der Einstellung des Gefrierpunktes und drittens von der Genauigkeit der Analyse ab.

Das bei diesen Untersuchungen benutzte Thermometer war eigens zu diesem Zweck von dem Bureau international des poids et des mesures in Sèvres sorgfältig geeicht worden. Es ist von Baudin konstruiert und trägt die Bezeichnung 15275. Seine Skala reicht bis 12° unter Null. Da unsere Resultate auf den Angaben dieses einen Thermometers beruhen, können sie nur als vorläufige betrachtet werden, denn die Angaben eines einzelnen Thermometers sind stets etwas unsicher, wie sorgfältig dasselbe auch kalibriert sein mag. Immerhin ist dieses Thermometer zweifellos soviel genauer als die gewöhnlich verwendeten, dass unsere Resultate gewiss praktischen Wert haben, wenn sie auch nicht als ganz endgültig betrachtet werden können. Wir hoffen, diese Untersuchungen bald mit einigen ähnlichen Thermometern wiederholen zu können, um einen Mittelwert zu erhalten, der mit grösserer Sicherheit als richtig betrachtet werden kann.

Was die Sorgfalt bei der Einstellung des Gefrierpunktes betrifft, genügt es, hier zu sagen, dass alle gebotenen Vorsichtsmassregeln be-

obachtet wurden. Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt: Bei der einen befand sich die Mischung in einem grossen Becherglas, dem ein zweites als Luftmantel diente. Dieses war wieder von einer Mischung von Eis und Lösung von nahezu derselben Temperatur wie die der Mischung umgeben. Die andere Versuchsreihe wurde in einem grossen versilberten Dewarschen Gefäss ausgeführt, welches etwa 30 cm lang war und einen innern Durchmesser von etwa 10 cm hatte. Dieser Apparat ist bequemer. Die beiden Versuchsreihen gaben im wesentlichen übereinstimmende Resultate. Das Thermometer wurde jedesmal vor dem Gebrauch durch 24 Stunden in Eiswasser stehen gelassen und wurde mit Hilfe eines Mikrometerfernrohrs von starker Vergrösserung unter Beobachtung aller in der Präzisionsthermometrie üblichen Vorsichtsmassregeln beobachtet. Als Lösung wurde Salzsäure gewählt, weil sich ihre Konzentration leicht und genau nach verschiedenen Methoden ermitteln lässt.

Wie schon erwähnt, kommt schliesslich auch die Genauigkeit der Analyse in Betracht. Während für die meisten Zwecke die volumetrische Methode vollkommen ausreicht, zogen wir für diesen Zweck die gravimetrische der Fällung mit einem Überschuss von Silbernitrat vor. Nach energischer Rührung wurde mit einer sorgfältig kalibrierten, gekühlten Pipette aus der Umgebung des Thermometergefässes eine Probe der Lösung entnommen, augenblicklich, solange sie noch kalt war, gemessen und die Fällung wie üblich vorgenommen. Bei der Berechnung der Resultate wurde die Konzentration sowohl durch das Gewicht des gefällten Chlorsilbers, bezogen auf 10 ccm der Lösung, als auch durch die Normalität der Salzsäure angegeben (d. h. durch die Anzahl der Grammäquivalente pro Liter, berechnet für das wahre um die Kontraktion des Glases bei der Temperatur des Bades korrigierte Volumen). Es ergaben sich die folgenden Werte:

Depression des Gefrierpunktes t^0	Gewicht des Chlorsilbers pro 10 ccm kalter Lösung in g	Normalität der Lösung c	$\frac{t}{c}$
0·500°	0·199	0·139	3·59
1·000°	0·397	0·277	3·61
1·500°	0·587	0·409	3·67
2·000$_0$	0·772	0·538	3·72
2·500°	0·951	0·663	3·77
3·000$_0$	1·109	0·773	3·88
3·500°	1·271	0·886	3·95
4·000°	1·430	0·997	4·01

Die Kurve weicht etwas von der Geraden ab, derart, dass konzentriertere Lösungen eine verhältnismässig grössere Depression hervorrufen

als verdünntere. Dies geht aus dem Ansteigen der Werte in der letzten Spalte hervor. Die Theorie der elektrolytischen Dissociation sagt das Gegenteil voraus[1]). Durch diese Punkte kann eine Kurve gezogen werden, welche es jedermann ermöglicht, sein Thermometer an jedem beliebigen Punkt durch Wiederholung der beschriebenen Versuche zu korrigieren.

Es mag zum Schluss bemerkt werden, dass die Methode der Eichung von Thermometern theoretisch ebenso exakt ist wie jede andere. Nach der Phasenregel müssen in einem System von zwei Komponenten — Chlorwasserstoffsäure und Wasser — vier Bedingungen gegeben sein, um einen Punkt festzulegen. Im vorliegenden Falle sind dies der Druck, die Konzentration des gelösten Stoffes und die Koexistenz zweier Phasen, der Lösung und des reinen Eises.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird eine einfache Methode der Kalibrierung von Thermometern bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes des Wassers beschrieben, bei welcher die durch gegebene Zusätze von Salzsäure hervorgerufene Depression des Gefrierpunktes als Normalmassstab dient. Es wurden die Daten zur Konstruktion einer Kurve gegeben, welche es ermöglicht, ein Thermometer mit dem geringsten Arbeitsaufwand direkt zu eichen. Es hat sich gezeigt, dass die Methode sowohl praktisch als auch theoretisch befriedigende Resultate liefert. Diese Veröffentlichung ist vorläufiger Natur und beansprucht nicht, endgültige Werte zu geben, da nur ein geeichtes Thermometer verwendet wurde.

---

[1]) Es erscheint überflüssig, darauf hinzuweisen, dass viele Fälle ähnlicher Art durch de Coppet, Rüdorff und andere, besonders in jüngster Zeit durch Harry C. Jones untersucht worden sind.

Bemerkungen über Herrn Chr. Winthers Abhandlung: „Zur Theorie der optischen Drehung".

Von

T. S. Patterson[1]).

Heft 3 des 55. Bandes dieser Zeitschrift[2]) enthält eine äusserst interessante Abhandlung von Herrn Chr. Winther, in welcher er die von mir betonte Möglichkeit eines Zusammenhanges zwischen dem molekularen Lösungsvolumen (oder Molekularvolumen) und der Drehung in der Lösung (oder im reinen Zustand) ausdehnt, indem er in gewissen Fällen das Molekulargewicht des gelösten (oder reinen) aktiven Stoffes in den Zusammenhang mit einbezieht.

Winther schreibt mir in dieser Abhandlung irrtümlich Ansichten zu, welche ich gewiss nicht vertrete und nie vertreten habe, und welche ich sofort zurückweisen möchte, um den falschen Eindruck zu berichtigen, der durch die ihnen auf diese Weise gegebene Bedeutung etwa entstehen könnte.

Winther schreibt[3]): „Erstens nimmt er (Patterson) an, dass eine Verkleinerung des Molekularvolumens und des molekularen Lösungsvolumens immer von einer Vergrösserung der molekularen Drehung begleitet werden muss[4]). Wie Tammann[5]) gezeigt hat, ist jedoch das berechnete molekulare Lösungsvolumen eine sehr komplizierte Grösse, deren einzelne Glieder unabhängig voneinander variieren können; nicht einmal das Vorzeichen eines der einzelnen Glieder kann aus dem Vorzeichen des Ganzen bestimmt werden. Ganz abgesehen von diesem theoretischen Bedenken wird aber die genannte Annahme gleich dadurch unmöglich gemacht, dass die Drehungen reiner aktiver Stoffe durch Erwärmung sowohl zu- als abnehmen können, während das Molekularvolumen stets zunimmt."

---

[1]) Aus dem englischen Manuskript übersetzt von H. v. Halban.

[2]) Diese Zeitschr. 55, 257 (1906).

[3]) Loc. cit. 258.

[4]) Ich gebe diese und einige andere Stellen gesperrt gedruckt, was im Original nicht der Fall ist, um die Punkte, um die es sich handelt, klarer hervorzuheben.

[5]) Diese Zeitschr. 21, 529 (1896).

Diese Sätze geben meine Anschauungen leider ganz missverständlich wieder, denn ich war durchaus nie der Ansicht, dass eine Abnahme des Molekularvolumens notwendigerweise mit einer Zunahme der Drehung verbunden sein muss, und umgekehrt. Meine Annahme war nur, dass man erwarten könne, Änderungen des Volumens würden Änderungen der Drehung verursachen.

„Diese Änderung in der Asymmetrie eines aktiven Moleküls wird in einem gewissen Verhältnis zu der Änderung der Drehung und in Beziehung zu der Volumenänderung stehen, und wir dürfen daher erwarten, einen Zusammenhang zwischen der Drehung eines Stoffes in Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln und seinem Volumen in diesen Lösungen zu finden[1]."

Der Einfluss einer Volumenverkleinerung auf die Drehung eines bestimmten Moleküls wird natürlich ganz davon abhängen, ob die Asymmetrie des Moleküls hierbei erhöht oder verringert wird, eine Frage, die nur durch das Experiment entschieden werden kann. Ich unternahm es daher, diese Ansicht durch die Untersuchung des Äthyltartrats zu prüfen, und fand in diesem speziellen Falle, dass der Einfluss des Lösungsmittels sich so äussert, dass einer Volumenverringerung eine Zunahme der Drehung entspricht. Die „genannte Annahme" des letzten oben zitierten Satzes von Winther wurde tatsächlich nie gemacht, und die von ihm erwähnte Erscheinung der Änderung der Drehung und des Molekularvolumens mit der Temperatur, wie auch ihre Bedeutung war mir klar, sonst wäre ich augenscheinlich nicht auf die Besprechung des folgenden schwierigen Problems eingegangen. Die Versuche ergaben, dass dem Äthyltartrat in denjenigen Lösungsmitteln eine grössere Drehung zukommt, in denen sein Molekularvolumen kleiner ist, während in offenbarem Widerspruch hierzu mit einer durch Temperaturerhöhung hervorgerufenen Vergrösserung des Molekularvolumens eine Zunahme der Drehung statt einer Abnahme verbunden ist. Meinen Bemerkungen über dieses Problem fügte ich eine Note folgenden Wortlauts bei: „Natürlich immer nur in diesem besondern Falle des Äthyltartrats, die Erscheinung mag sich bei einem andern Molekül mit anderer Asymmetrie umkehren[2]." Daraus ist ersichtlich, dass ich nicht erwartete, andere aktive Substanzen würden sich ganz so wie Äthyltartrat verhalten.

In bezug auf den zweiten Satz des Zitates aus Winthers Abhandlung: „Wie Tammann gezeigt hat usw.": Ich habe stets erkannt, dass

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **79**, 189 (1901).
[2]) Journ. Chem. Soc. **79**, 194 (1901).

die Volumenänderung bei der Lösung vielleicht eine komplexe Erscheinung ist, und ich betrachtete daher und betrachte noch die erwähnte Beziehung zwischen molekularem Lösungsvolumen und Drehung nur als erste Annäherung. Das geht aus folgenden Stellen hervor: „Das Volumen des Äthyltartratmoleküls wird sich ändern) beim Lösen), und obwohl diese Volumenänderung nach Tammann[1]) eine Summe verschiedener Änderungen darstellt, können wir in erster Annäherung annehmen, dass bei verdünnten Lösungen die Volumenänderung sich ausschliesslich an dem gelösten Stoff vollzieht[2]). Es mag hervorgehoben werden, dass ich hier auf dieselbe Arbeit von Tammann verweise, welche Winther zitiert. Ich betone diesen Punkt nochmals in derselben Abhandlung: „Die die Auflösung begleitende Volumenänderung ist wahrscheinlich komplizierter als angenommen wurde[3]).“

Unmittelbar nach der zitierten Stelle schreibt Winther: „Zweitens nimmt Patterson an, dass die Differenz zwischen dem Molekularvolumen des reinen Stoffes und dem molekularen Lösungsvolumen der unendlich verdünnten Lösung proportional der entsprechenden Drehungsänderung sein muss. Erst in einer seiner letzten Arbeiten[4]) ist es ihm geglückt, einen Fall aufzufinden, wo diese Relation zutrifft, nämlich bei den Lösungen von Menthol in Alkohol, Benzol und Nitrobenzol, wo er findet: $[M]_\infty = [M]_D + 0{\cdot}97\, \Delta M V$[5]).“

Zu dieser Stelle möchte ich bemerken, dass ich in meinen Arbeiten gewöhnlich nur von „einer Beziehung“ zwischen molekularem Lösungsvolumen und Drehung spreche. An einer der oben zitierten Stellen spreche ich von „einer gewissen Proportionalität“ (welche natürlich nicht notwendigerweise linear sein muss) zwischen der Drehung eines Moleküls und seiner Asymmetrie und nur von „einer Beziehung“ zwischen der Drehung eines Moleküls und seinem Lösungsvolumen. Auch folgende Stelle enthält nicht die Behauptung linearer Proportionalität: „Die bisher erhaltenen Resultate scheinen jedoch die Möglichkeit anzudeuten, für irgend eine gegebene aktive Flüssigkeit durch Berücksichtigung der Volumenveränderung einen Ausdruck zu gewinnen, welcher die Drehung in der Lösung mit der in reinem Zustande verknüpft[6])“.

---

[1]) Diese Zeitschr. **21,** 529 (1896).
[2]) Journ. Chem. Soc. **79,** 188 (1901).
[3]) Loc. cit. 195.
[4]) Journ. Chem. Soc. **87,** 33 (1905).
[5]) Winther, Diese Zeitschr. **55,** 258 (1906).
[6]) Patterson and Taylor Journ. Chem. Soc. **87,** 128 (1905).

Dass die Abhängigkeit im Falle des Menthols linear ist, wurde nur als eine Tatsache erwähnt und nicht als etwas a priori zu Erwartendes[1]). Tatsächlich deutet das von mir für die Beziehung zwischen molekularem Lösungsvolumen und Drehung des Äthyltartrats gegebene Diagramm[2]) eher auf eine nicht lineare Beziehung (natürlich nur für Äthyltartrat).

Im übrigen hoffe ich, bald Gelegenheit zu haben, die in Winthers Abhandlung enthaltenen Gedanken an einer neuen Untersuchung von mir zu prüfen, welche besondere Schwierigkeiten bietet. Es ist jedoch zu hoffen, dass Fälle, welche die Lösung von acht Gleichungen mit acht Unbekannten erfordern[3]), nur selten vorkommen werden.

---

[1]) Auf Seite 124 dieser Abhandlung schrieb ich: „Eine Kontraktion von 0·96 ccm im Mentholmolekül beim Auflösen in Alkohol ruft eine Zunahme der Drehung um 0·48°, eine Ausdehnung um 3·24 ccm in Nitrobenzol eine Abnahme der Drehung um 3·62° hervor, während die grössere Volumenvermehrung um 6·58 ccm in Benzol von einer grössern Drehungsabnahme — um 6·82° — begleitet ist, eine fast lineare Beziehung.“ Und auf Seite 127 sage ich, auf diese Stelle verweisend: „Beim Menthol stehen die Tatsachen in voller Übereinstimmung mit der Theorie“ Ich muss zugeben, dass diese Stellen die Meinung, welche sich Winther gebildet hat, hervorrufen konnten.

Ich dachte jedoch, als ich sie schrieb, vielmehr daran, dass in diesem Falle sich eine quantitative Beziehung feststellen liesse, als daran, dass diese Beziehung linear sei oder so sein müsse. Es ist aber natürlich nicht unwahrscheinlich, dass für kleine Änderungen des Volumens und der Drehung die Zusammensetzung angenähert linear ist.

[2]) Journ. Chem. Soc. 81, 1108 (1902).

[3]) Winther, loc. cit. 275.

Die innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen.

Von

Albert Ernest Dunstan[1].

(Mit 6 Figuren im Text.)

In zwei frühern Abhandlungen[2]) habe ich die Viskositätskonzentrationskurven von verschiedenen flüssigen Gemischen untersucht, und ich habe gezeigt, dass diese Kurven in drei Klassen eingeteilt werden konnten:

1. solche, die der Mischungsregel annähernd gehorchen, gegen die Achse des Prozentgehaltes konkav verlaufen und die grösste Abweichung von dem normalen Wert bei einem Punkt haben, der einer einfachen Molekularkonzentration entspricht.

2. solche, die bestimmte Maxima an Punkten zeigen, welche Gemischen einfacher Molekularkonzentration entsprechen. Fast alle experimentellen Untersuchungen über diese Klasse sind mit wässerigen Lösungsmitteln ausgeführt worden, und es spricht ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit dafür, dass in solchen Lösungen immer die Bildung von Hydraten stattfindet, wodurch Gruppen von im dynamischen Gleichgewicht stehenden Komplexen entstehen, selbst wenn bestimmte Verbindungen nicht wirklich isoliert werden können.

3. solche Kurven, die Minima aufweisen, welche sich ebenfalls an Punkten einfacher Molekularkonzentration vorfinden.

In der Regel geben die aus monomolekularen, nicht assoziierenden Komponenten bestehenden Flüssigkeitspaare Viskositätskonzentrationskurven, welche, obgleich sie häufig einen nahezu normalen Verlauf haben, doch manchmal beträchtliche Abweichungen von dem letztern zeigen. Es liegt jetzt ein ausgedehntes Material hinsichtlich solcher Gemische vor, aus dem gewisse Schlussfolgerungen gezogen werden können.

Es ist in den frühern Mitteilungen dargelegt worden, dass eine Zunahme des Viskositätskoeffizienten eine Zunahme der Masse der an-

---

[1]) Übersetzt von W. Neumann.

[2]) Diese Zeitschr. **49,** 590 (1904); **51,** 732 (1905).

einander stossenden, gleitenden Teilchen in sich schliesst, gleichgültig, ob sie einfache Moleküle oder lose zusammengehaltene Komplexe sind. Während einerseits Schwefelkohlenstoff, Äther, die Paraffine und andere monomolekulare Flüssigkeiten beweglich sind, die innere Reibung der Alkohole und Säuren bereits grösser ist, und diejenige von Glykol und Glycerin einen beträchtlichen Wert besitzt, erreichen anderseits die verhältnismässig enormen molekularen Massen der Kolloide und Gallerten eine fast unendliche innere Reibung. In ähnlicher Weise wurde angenommen, dass eine Abnahme des Reibungskoeffizienten mit einer Abnahme der molekularen Masse oder dem Zerfall der Komplexe in der Lösung Hand in Hand ginge. So bedeutet z. B. die Abnahme der Viskosität beim Hinzufügen von Benzaldehyd zu Äthylalkohol eine Dissociation der früher bestehenden komplexen Gruppen. Wagner[1]) erklärt ein derartiges Verhalten durch die verminderte Konzentration des viskosen Bestandteils, aber obgleich diese Erklärung zweifellos in vielen Fällen nützlich ist, so gibt sie keinen Aufschluss darüber, dass der Zusatz des viskosern Äthylalkohols zu dem weniger viskosen Benzol eine Verminderung der innern Reibung bewirkt und zu einem Minimalwert der letztern führt[2]).

Die in den derzeitigen Veröffentlichungen über Lösungen vorherrschende Ansicht nimmt eine Komplexbildung und eine fortwährende Bildung und Dissociation der Verbindungen zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff an. Demnach wäre es nicht angebracht, ein physikalisches Nebeneinanderbestehen ohne chemische Anziehung anzunehmen. Die Anwendung der verschiedenen Mischungsregeln, welche von Zeit zu Zeit vorgeschlagen worden sind, hat niemals zu einem Erfolg geführt, aus dem Grunde, dass in keiner derartigen Regel auf die in allen erwähnten Fällen zweifellos vorhandene chemische Wechselwirkung Rücksicht genommen worden ist.

In einer kritischen Besprechung dieser Regeln leitet Lees[3]), ausgehend von dem allgemeinen Satz:

$$F = \eta \frac{dv}{dx}$$

die Beziehung ab:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{v_1}{\eta_1} + \frac{v_2}{\eta_2}, \tag{1}$$

wo η die innere Reibung des Gemisches bedeutet, von welchem 1 ccm

[1]) Diese Zeitschr. **46**, 867 (1903).
[2]) Journ. Chem. Soc. **85**, 822 (1904).
[3]) Phil. Mag. **6**, 1. 123 (1901).

v_1 ccm einer Flüssigkeit mit der Reibung η_1 und v_2 ccm einer Flüssigkeit mit der Reibung η_2 enthält. Auch ist:

$$\eta = v_1 \eta_1 + v_2 \eta_2 \tag{2}$$

oder:

$$\log \eta = v_1 \log \eta_1 + v_2 \log \eta_2. \tag{3}$$

Diese letzte Beziehung ist identisch mit dem Gesetz von Arrhenius. Dass diese Regeln nur annähernde Gültigkeit haben, ergibt sich aus den folgenden Tabellen (Lees).

Tabelle 1.

CCl_4J und C_6H_6 [1]).

% C_6H_6	η beobachtet	η berechnet nach (2)
0	0·00582	—
22·4	0·00503	0·00517
43·8	0·00456	0·00470
67·7	0·00422	0·00431
100·0	0·00391	—

Tabelle 2.

CH_3 und CS_2 [2]).

% CS_2	η beobachtet	η berechnet nach (2)
0	0·00592	—
21·6	0·00518	0·00538
38·6	0·00482	0·00504
48·1	0·00469	0·00489
68·1	0·00449	0·00461
82·4	0·00438	0·00445
100 0	0·00429	—

Tabelle 3.

$C_6H_5NO_2$ und C_6H_6 [3]).

% $C_6H_5NO_2$	η beobachtet	η berechnet nach (2)
0	0·001834	—
14·4	0·001417	0·001602
37·6	0·001017	0·001277
80·1	0·000681	0·000790
100·0	0·000599	—

Lees schlug als genauere Beziehung oder Ableitung aus 1, 2 und 3 vor:

$$\eta^n = v_1 \eta_1^n + v_2 \eta_2^n, \tag{4}$$

wo n eine dem betreffenden Flüssigkeitspaar zukommende Konstante bedeutet. Daher nimmt diese Gleichung auf die Bedingungen jedes

[1]) Linebarger, Amer. Journ. Science 4, 331 (1896).

[2]) Thorpe und Rodger, Journ. Chem. Soc. 75, 360 (1897).

[3]) Linebarger, loc. cit.

einzelnen Falles Rücksicht. Dass diese Beziehung genauer ist, folgt aus nachstehenden Zahlen.

Tabelle 4.

Äther und Alkohol.

Vol.-% Äther	η beobachtet	η berechnet nach (4)
0	0·00258	—
23·7	0·00360	0·00368
48·3	0·00537	0·00538
73·7	0·00824	0·00812
100·0	0·01275	

In dieser Tabelle ist $n = -11$.

Es ist indessen zu beachten, dass hier nicht von einer Mischungsregel gesprochen werden kann, da die Beziehung für jedes einzelne Flüssigkeitspaar besonders festgestellt werden muss.

Aus dem Studium der Kurven und Tabellen dieser Abhandlung und einigen Beachtung verdienenden Regelmässigkeiten können einige Schlüsse gezogen werden.

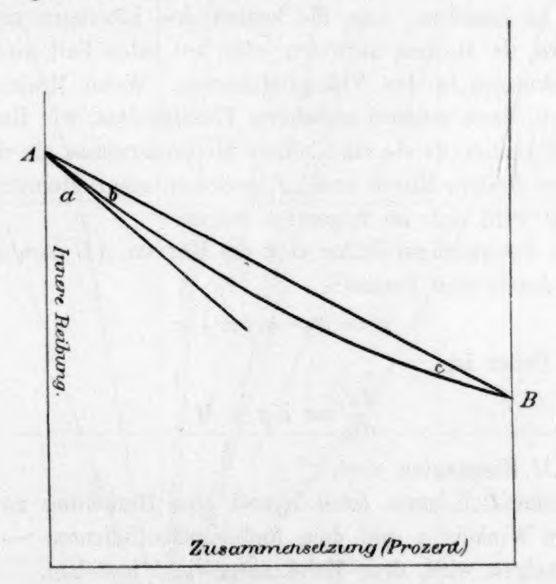


Fig. 1.

In Fig. 1 bedeute AB die Viskositätskonzentrationskurve zweier Flüssigkeiten mit den innern Reibungen A, resp. B. Es seien a der Winkel zwischen der Tangente bei A und der Viskositätsachse, b und c die Depressionswinkel, durch welche die Wirkung von B auf A und

von A auf B gemessen wird; dann ist a mit dem Molekulargewicht der Flüssigkeit A in der folgenden Weise verknüpft:

Tabelle 5.

Flüssigkeit	Molekulargewicht	a	$\frac{\text{Molekulargew.} \times a}{1000}$
	Lösungen in Benzol		
CCl_4	154	52	7·9
$C_6H_5CH_3$	92	93	8·55
$CH_3COOC_2H_5$	88	94	8·27
CS_2	76	105	7·98
$C_2H_5OC_2H_5$	74	102	7·55
	Lösungen in Alkohol		
CS_2	76	128	9·73
C_2H_5SH	62	148	9·17
CH_3COCH_3	58	100	5·80
C_6H_6	78	48	3·72
C_6H_5COH	106	62	6·57

Es ist zu beachten, dass die letzten drei Lösungen abnorme Resultate liefern, da Minima auftreten oder, auf jeden Fall, aussergewöhnliche Einsenkungen in den Viskositätskurven. Wenn Minima Dissociation andeuten, dann müssen associierte Flüssigkeiten, wie Benzol, Benzaldehyd und Aceton, da sie eine höhere Molekularmasse als die normale besitzen, eine steilere Kurve und infolgedessen einen kleinern Winkel a haben. Dies wird sich im folgenden zeigen.

In allen untersuchten Fällen sind die Kurven AB parabolische und lassen sich durch eine Formel:

$$x = ay^2 + bx + c \tag{5}$$

darstellen. Daher ist:

$$\frac{dx}{dy} = Ky + M, \tag{6}$$

wo K und M Konstanten sind.

Augenscheinlich muss dann irgend eine Beziehung zwischen der Tangente des Winkels a und dem Reibungskoeffizienten — oder, wie sich später zeigen wird, dem Molekulargewicht bestehen.

Der folgende Auszug aus einer Tabelle meiner letzten Mitteilung[1]) zeigt die Beziehung zwischen Molekulargewicht und Viskosität und das abnorme Verhalten der hydroxylhaltigen Flüssigkeiten.

---

[1]) Loc. cit.

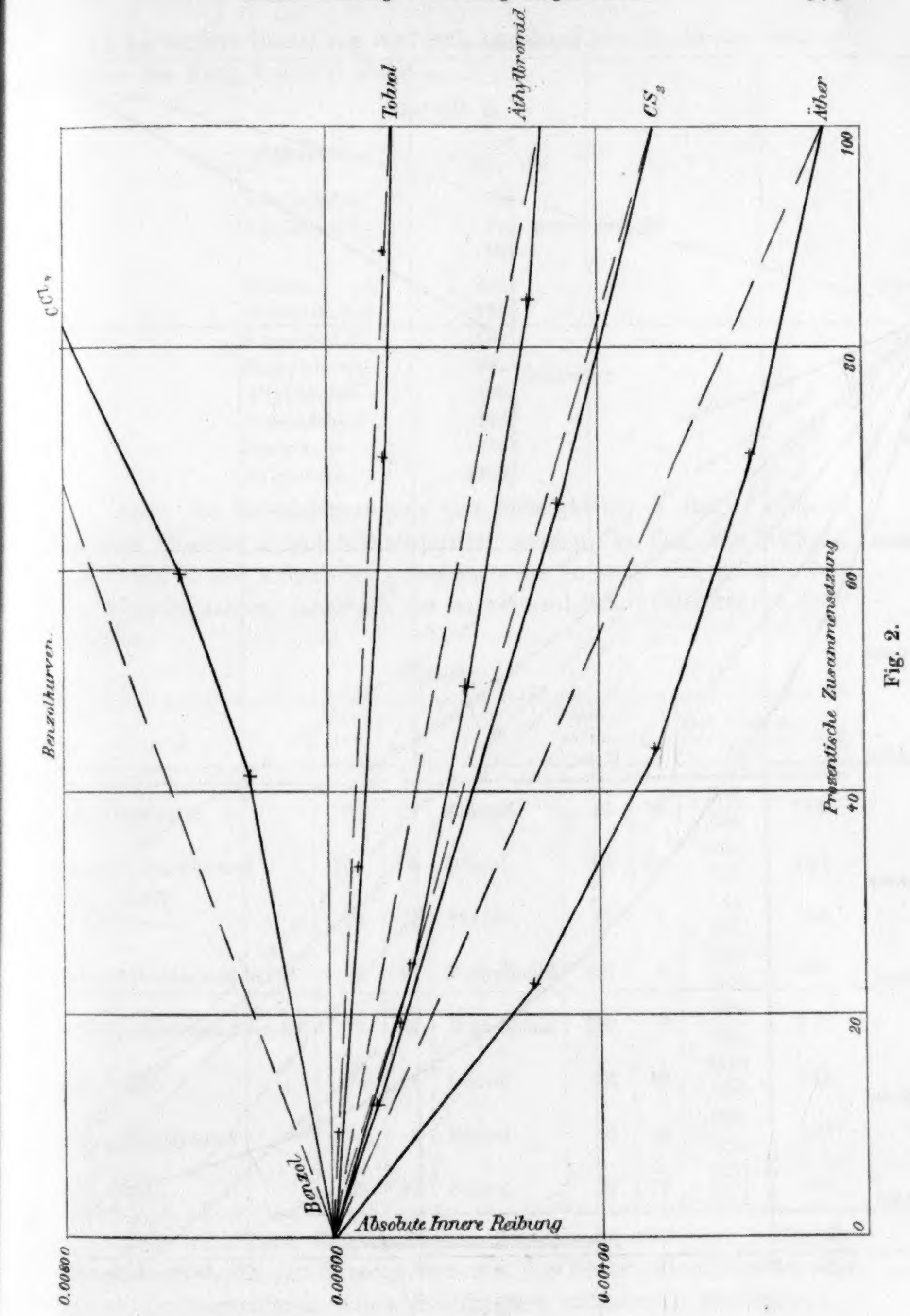

Toluol
Äthylbromid
CS_2
Äther
CCl_4
Benzolkurven.
Benzol
Absolute Innere Reibung
Prozentische Zusammensetzung
0.00800
0.00600
0.00400
0
20
40
60
80
100

Fig. 2.

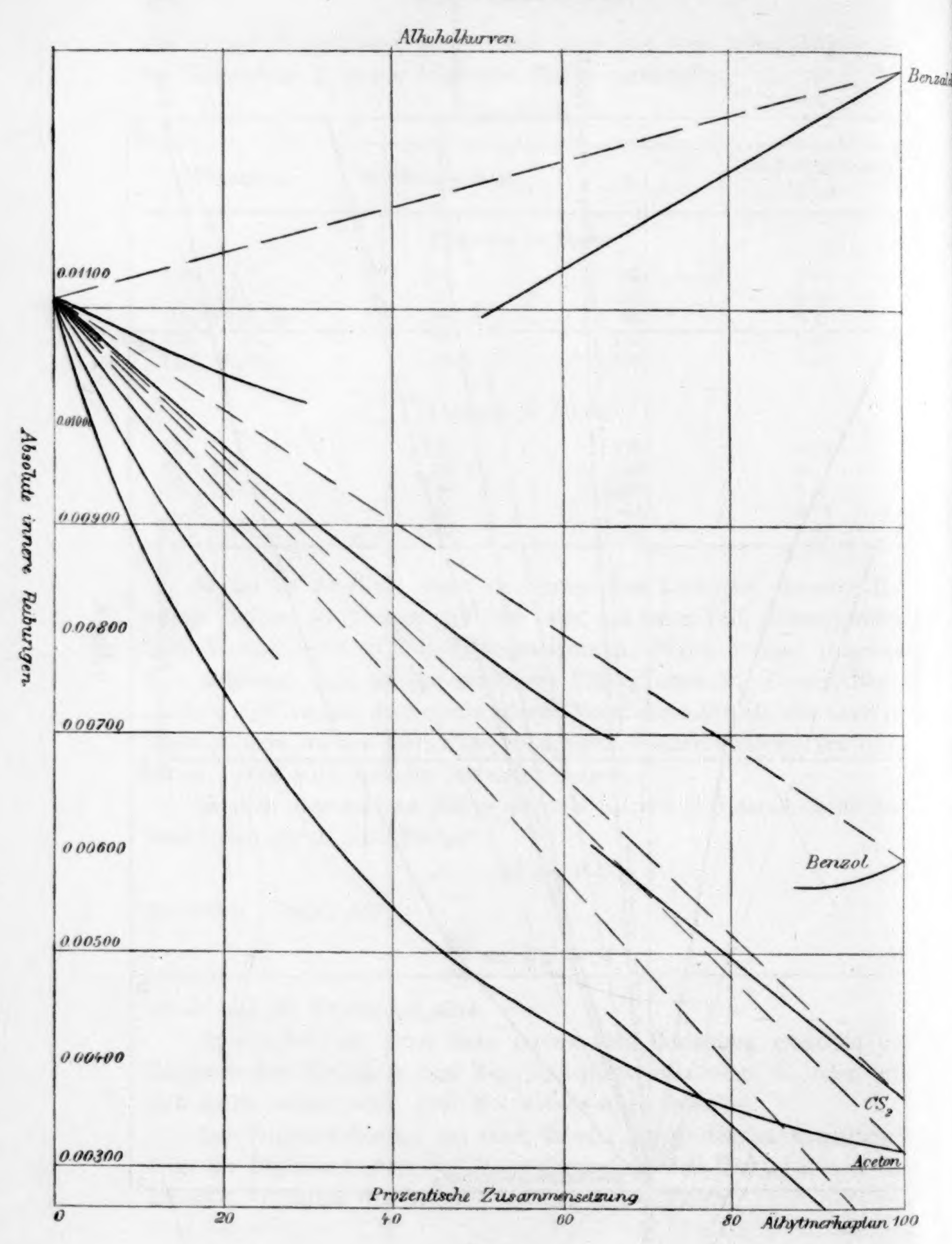

Alkoholkurven
Benzald
0.01100
0.01000
0.00900
0.00800
0.00700
0.00600
0.00500
0.00400
0.00300
Absolute innere Reibungen.
Benzol
CS_2
Aceton
Prozentische Zusammensetzung
0
20
40
60
80
Äthylnerkaplan 100

Fig. 3.

Eine weitere Beziehung lässt sich aus den Viskositätskonzentrationskurven der Figg. 2 und 3 ableiten.

Tabelle 6.

Flüssigkeit	$\frac{\eta}{\text{Mol.-Vol.}} \cdot 10^6$	
Äthylalkohol	60	monomolekular
Äthylbromid	51	monomolekular
	53	monomolekular
Wasser	493	associiert
Methylalkohol	138	associiert
Äthylalkohol	189	associiert
Propylalkohol	262	associiert
Allylalkohol	180	associiert
Benzaldehyd	143	associiert
Essigsäure	195	associiert
Milchsäure	5410	associiert

Wenn die Molekulargewichte der Flüssigkeiten A und B (Fig. 1) mit den Winkeln c und b multipliziert werden, so dass die Wirkung von A auf B und umgekehrt gemessen wird, so stellt sich heraus, dass das Produkt nahezu innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen konstant ist.

Tabelle 7.

A	Mol.-Gew. von A	$\angle c$	B	Mol.-Gew. von B	$\angle b$	$\frac{\text{Mol.-Gew.} A.c}{B.b}$	$=K$
Äthylmerkaptan	62	13	Alkohol	46	16	$\frac{806}{736}$	1·09
Tetrachlorkohlenstoff	154	8	Benzol	78	12	$\frac{1232}{936}$	1·31
Toluol	92	2	Benzol	78	2	$\frac{184}{156}$	1·18
Schwefelkohlenstoff bei 0°	76	10	Methyljodid	142	6	$\frac{760}{852}$	0·89
Schwefelkohlenstoff bei 40°	76	4	Methyljodid	142	2	$\frac{304}{284}$	1·07
Äthyläther	74	15	Benzol	78	12	$\frac{1110}{936}$	1·18
Schwefelkohlenstoff	76	3	Benzol	78	3	$\frac{228}{234}$	0·97
Äthylacetat	88	12	Benzol	78	13	$\frac{1056}{1014}$	1·04

Eine wichtigere Regelmässigkeit lässt sich erkennen, wenn die Molekulargewichte der Flüssigkeiten und ihre Reibungskoeffizienten oder besser die Logarithmen dieser Koeffizienten aufgetragen werden.

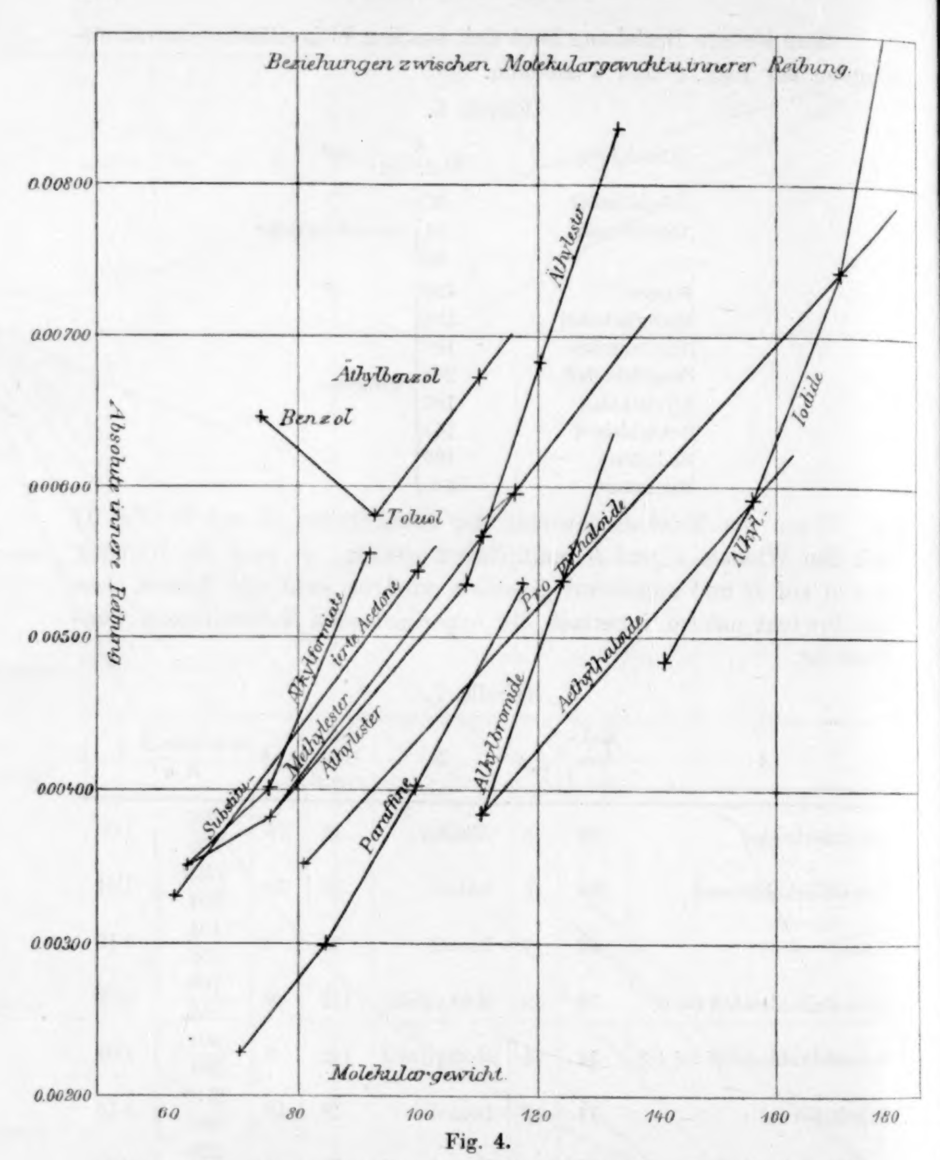


Fig. 4.

In Fig. 4 zeigen die Kurven die Beziehung zwischen den Molekulargewichten und den Reibungskoeffizienten. Es zeigt sich, dass die verschiedenen Glieder einer chemischen Familie auf derselben Kurve liegen. Die Kurven sind parabolisch. Die Ester liegen sehr nahe beieinander, und ähnlich verhalten sich die symmetrischen und asymmetrischen Ketone. Chloroform liegt in der Nähe der Paraffine.

Diese Beziehungen zeigen sich deutlicher in den Logarithmenkurven (Figg. 5 u. 6). Es ist ersichtlich, dass die ersten Glieder jeder Serie mehr oder weniger weit von der Logarithmenlinie abweichen und sich so verhalten, als hätten sie ein grösseres als das normale Molekulargewicht; d. h. sie sind associiert. Ramsay und Shields haben gezeigt, dass eine solche Association häufig vorkommt[1]).

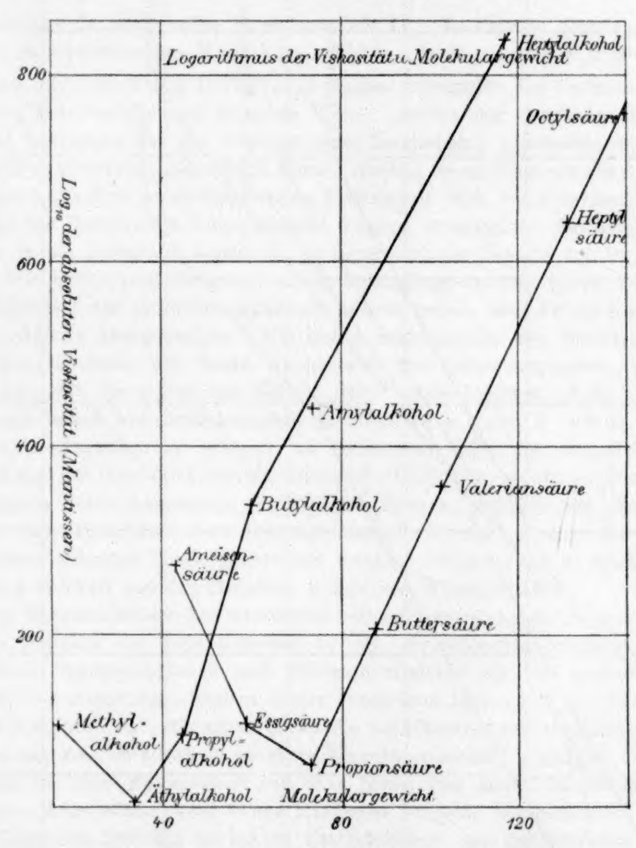


Fig. 5.

Benzol nimmt eine anomale Stellung ein und gibt Anzeichen starker Association.

Das folgende experimentelle Gesetz kann jetzt ausgesprochen werden:

Das Molekulargewicht und der Reibungskoeffizient einer Flüssigkeit sind durch die Beziehung

$$Y = A + B \log X$$

[1]) Journ. Chem. Soc **53**, 1101 (1893).

verknüpft, wo Y das Molekulargewicht und X den Reibungskoeffizienten bedeutet. A und B sind Konstanten, welche der chemischen Familie, zu der die Flüssigkeit gehört, zukommen.

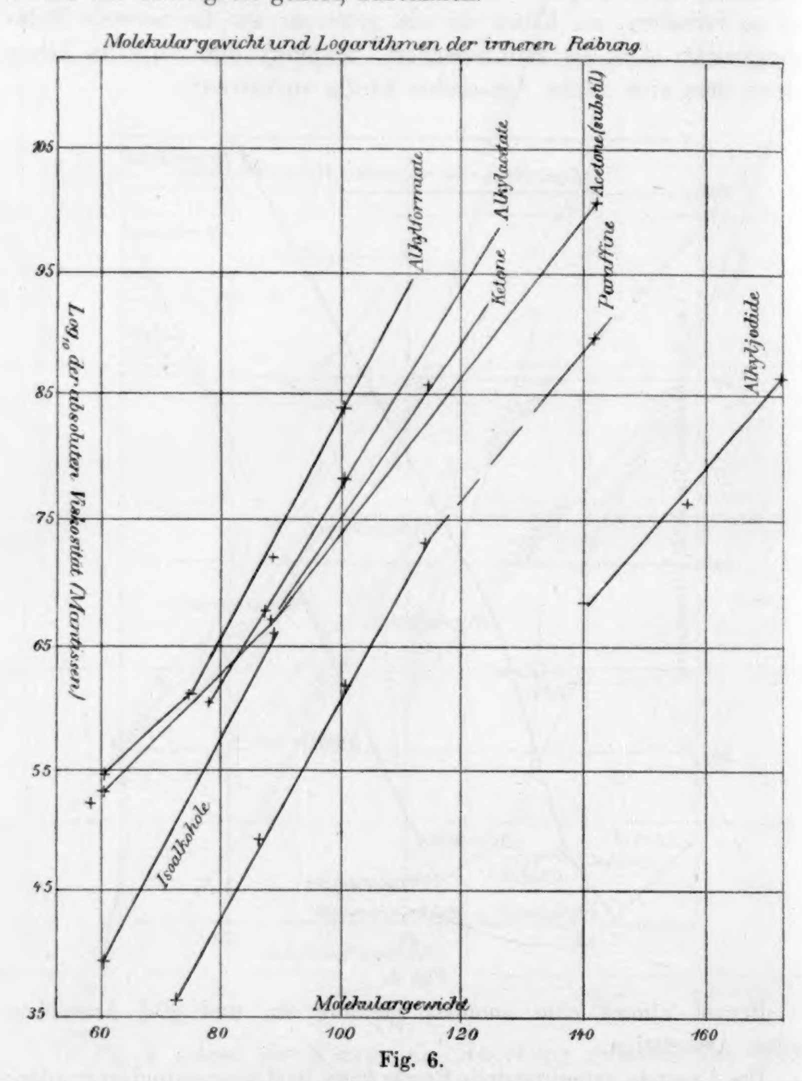


Fig. 6.

London, 30. April 1906.

University College, East Ham Technical College.

Bücherschau.

(Bibliothèque de philosophie expérimentale II.) La théorie physique, son objet et sa structure par P. Duhem. 450 S. Paris, Chevalier & Rivière 1906.

Sinn und Zweck des vorliegenden Buches beschreibt der Verfasser in seiner Einleitung anschaulichst auf folgende Weise: „Bevor der sorgfältige Experimentator ein Instrument für das Studium einer Erscheinung anwendet, nimmt er es auseinander, untersucht jedes Stück daran, studiert deren Eingreifen und Wirkungsweise und unterwirft es mannigfaltigen Prüfungen; dann weiss er genau, was die Angaben des Instruments bedeuten, und welcher Genauigkeit sie fähig sind, und er kann es mit Sicherheit benutzen. So haben wir die Theorie der Physik untersucht. Wir haben zunächst uns bemüht, ihren Gegenstand genau festzustellen. Dann, nachdem wir ihren Zweck kennen gelernt haben, sind wir zur Untersuchung ihrer Struktur übergegangen. Wir haben nacheinander den Mechanismus aller Operationen studiert, aus denen sie besteht, und haben angegeben, auf welche Weise jede von ihnen für den Zweck der Theorie beiträgt. Jede unserer Behauptungen haben wir durch Beispiele zu erläutern gesucht, da wir mehr als alles scheuten, Darlegungen zu bringen, an denen man nicht den unmittelbaren Zusammenhang mit der Wirklichkeit erkannte. Übrigens ist die in dieser Schrift vorgetragene Lehre keineswegs ein logisches System, welches aus alleiniger Beachtung allgemeiner Ideen hervorgegangen ist; sie ist nicht in einer den konkreten Einzelheiten abholden Weise konstruiert worden. Vielmehr ist es entstanden und hat sich entwickelt aus der täglichen Praxis der Wissenschaft."

Der Berichterstatter hat wiederholt seine Überzeugung dahin ausgesprochen, dass die Beiträge der Einzelforscher in den verschiedenen Wissenschaften zur allgemeinen Erkenntnistheorie und Wissenschaftslehre ein viel wertvolleres Material für den endgültigen Ausbau dieser Disziplinen bilden, als die Spekulationen der „Fachphilosophen", die nicht durch die aufklärende und vorsichtig machende Vorbereitung der Detailarbeit in einer Einzelwissenschaft gegangen sind. Denn man kann nie eine Wissenschaft von oben bauen und bedarf in jedem Falle zuverlässiger Materialien, wenn etwas Haltbares zustande kommen soll. Der Wert des vorliegenden Beitrags ist um so beträchtlicher, als der Verfasser nicht nur eine anerkannte Autorität auf dem Gebiete der theoretischen Physik ist, sondern auch seine Fähigkeit zu erkenntniskritischer Arbeit bereits vielfach bezeugt hat.

Das Werk zerfällt in zwei Teile: Über den Gegenstand und: Über die Struktur der physikalischen Theorie. Der erste Teil enthält die Kapitel: Physikalische Theorie und metaphysische Erklärung. Physikalische Theorie und natürliche Klassifikation. Die repräsentativen Theorien und die Geschichte der Physik. Im zweiten Teile finden sich die Kapitel: Die Quantität und Qualität. Erste Qualitäten. Mathematische Deduktion und physikalische Theorie. Die Erfahrung in der Physik. Das physikalische Gesetz. Die physikalische Theorie und die Erfahrung. Die Wahl der Hypothesen.

Was den allgemeinen Standpunkt anlangt, so fällt er, wie bekannt, bei unserm Verfasser vielfach mit dem von E. Mach zusammen. Auf einzelne Punkte einzugehen, in welchen der Berichterstatter anderer Meinung ist, verbietet der Raum; auch wird es sich wohl meist um leicht zu beseitigende Unstimmigkeiten handeln. *W. O.*

Elektrizität und Gravitation im Lichte einer mathematischen Verwandtschaft von H. J. Gramatzki. 92 S. München, Lindauersche Buchhandlung 1905. Preis M. 2.—.

Von den zahllosen Schriften ähnlichen Titels, die alljährlich auf den Markt geworfen werden und in ahnungsloser Üereinstimmung immer wieder mechanische Konstruktionen der andern Energiearten mit dem immer wieder als unzulänglich sich herausstellenden Material der fernewirkenden oder stossenden Atome enthalten, unterscheidet sich der vorliegende Versuch sehr zu seinem Vorteil. Zunächst dadurch, dass der Verfasser weiss, was er will, und sich der willkürlichen Elemente seiner Konstruktionen stets genau bewusst bleibt. Sodann dadurch, dass der methodologische Gesichtspunkt der Untersuchung sehr viel allgemeiner und daher gesünder ist, als bei fast allen den oben gekennzeichneten Unternehmungen. So wird man der Arbeit ein ganz bestimmtes Interesse zuwenden dürfen, ohne Gefahr zu laufen, statt der erhofften und versprochenen Schätze Regenwürmer zu ergraben.

Der Grundgedanke der vorliegenden Untersuchung ist der folgende. Die Quadratwurzel einer jeden Grösse ist dual-symmetrisch. Ordnet man daher einer Mannigfaltigkeit von positiven Werten die Mannigfaltigkeit der entsprechenden Quadratwurzeln zu, so kann man zu jedem Gebilde der ersten Mannigfaltigkeit ein zugehöriges der zweiten finden, welches mit diesem dual-symmetrischen Charakter ausgestattet ist. Die erste Beschaffenheit kommt dem Begriffe der Masse, die zweite dem der Elektrizität zu; somit besteht Aussicht, mittels der angegebenen Transformation die gegenseitige Beziehung zwischen Masse und Elektrizität aufzuklären.

Bei der Ausführung dieses Gedankens ergibt sich alsbald, dass der Rahmen so noch viel zu weit ausfällt, und dass eine grössere Anzahl von willkürlichen Einschränkungen anzunehmen ist, um die erforderliche Bestimmtheit der Zuordnung zu erzielen. So wird insbesondere die Transformation auf unbegrenzt kleine Elemente der beiden stetig gedachten Mannigfaltigkeiten eingeschränkt.

Wie dieser Grundgedanke durchgeführt wird, und was sich dabei ergibt, muss der Berichterstatter dem Leser nachzusehen überlassen. Durch die Gewinnung einer Anzahl neuer Gedanken und Gesichtspunkte wird sich dieser sicherlich belohnt fühlen, welche Stellung er auch zu der Hauptfrage einnehmen möge.

Was diese Hauptfrage selbst anlangt, so glaubt der Berichterstatter auch hier wieder einen Fall zu erkennen, in welchem die Anwendung der allerdings noch erst zu schaffenden allgemeinen Mannigfaltigkeitslehre schneller und einfacher zum Ziele führen würde, als die Untersuchung zufällig aufgefundener Analogien, seien diese nun mechanische oder, wie im vorliegenden Falle, mathematische. Es ist derselbe Unterschied, wie zwischen bewusster regelmässiger Produktion und den Glücksfällen der Jagd. Während die Masse eine ausschliesslich positive Grösse ist, ist die Elektrizitätsmenge eine dual-symmetrische, aber eine solche mit unvollkommener Symmetrie. Denn während die mechanischen und

thermischen Eigenschaften der elektrischen Energie rein symmetrisch sind (es ist kein Unterschied beider Elektrizitätsarten in diesen Beziehungen nachweisbar), so verhalten sich die beiden Arten der Elektrizitätsmenge den chemischen Kapazitätsgrössen gegenüber nicht symmetrisch, indem z. B. Chlor eine ausgeprägte Bevorzugung der negativen Elektrizität, wie Kalium, eine solche der positiven erkennen lässt. Dies sind bestimmte, erfahrungsmässig begriffliche Materialien ohne jede Zweideutigkeit, und aus ihnen wird der kombinatorische Teil der Mannigfaltigkeitslehre die zugehörigen Schlussfolgerungen ohne jeden unbestimmten Zusatz zu ziehen erlauben. Dann wird sich auch unter anderm herausstellen, was in dem vorliegenden Buche rationell, und was zufällig ist. *W. O.*

Lehrbuch der gerichtlichen Chemie. In zwei Bänden. Zweite Auflage. Zweiter Band. Der Nachweis von Schriftfälschungen, Blut, Sperma usw. unter besonderer Berücksichtigung der Photographie mit einem Anhange über Brandstiftungen, bearbeitet von M. Dennstedt und F. Voigtländer. X + 248 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1906. Preis M. 9.—.

Obwohl der vorliegende Band viel mehr mit Photographie als mit Chemie zu tun hat, so wird doch auch jeder Chemiker ihn mit Interesse und Belehrung lesen, da er seinen Anschauungskreis über die Hilfsmittel des Nachweises bestimmter Stoffe und Operationen sehr erheblich zu erweitern geeignet ist. Wenn auch die Verfasser den forensischen Zweck der beschriebenen Untersuchungen ausschliesslich und streng im Auge behalten, so ergibt sich doch aus der Beschreibung der angewendeten Methoden eine ganze Anzahl von Problemen für den Physikochemiker, die auf wenig untersuchte Gebiete unserer Wissenschaft hinweisen. Beispielsweise ist die Tatsache, dass eine mit fast jeder beliebigen Flüssigkeit, selbst mit reinem Wasser geschriebene Schrift sich dadurch entwickeln lässt, dass man sie mit einer verdünnten Lösung von gewöhnlicher Gallustinte behandelt, wobei sich die Schriftzüge dunkler färben als der Grund, eine solche Merkwürdigkeit. Vielleicht handelt es sich hier um eine in der Entwicklerflüssigkeit vermöge der langsamen Oxydation entstehende übersättigte Lösung von schwerlöslichem, schwarzem Ferrigallat, die sich zunächst an den oberflächlich veränderten Stellen des Papiers ausscheidet, ähnlich wie sich der Quecksilberdampf bei der Entwicklung eines Daguerrotyps vorwiegend an den vom Licht veränderten Stellen der Platte niederschlägt. Das analoge Verfahren zur Entwicklung unsichtbarer Oberflächenänderungen des Papiers durch Räuchern mit Jod zeigt eine noch grössere Ähnlichkeit mit jenem alten photographischen Prozess; alle weisen aber darauf hin, welch ungeheuer empfindliche Reagenzien übersättigte oder, allgemein gesprochen, metastabile Gebilde sind.

Nach anderer Richtung kann insbesondere der Berichterstatter den Verfassern dankbar sein, da die eingehende Beschreibung der mikroskopischen Bilder verschiedenartiger Schriften und der — vorwiegend optischen — Hilfsmittel zu ihrer Unterscheidung ihm für ein verwandtes Problem, die mikroskopische Analyse maltechnischer Unterschiede an Bildern, vielfältige Anregung gegeben hat. Hierbei sei bemerkt, dass die chemische Analyse unter dem Mikroskop auch für forensische Probleme einer ausgedehntern Anwendung fähig erscheint, als sie in dem vorliegenden Werke hervortritt.

Wird noch hinzugefügt, dass die Darstellung nicht nur flüssig, sondern auch

durch die lebendige Schilderung konkreter Fälle ungemein belebt ist, so wird der Leser gern Anlass nehmen, sich mit diesem interessanten Werke näher bekannt zu machen. *W. O.*

Grundbegriffe der höhern Mathematik für Chemiker von K. Arndt. 60 S. Berlin, Mayer & Müller 1905. Preis M. 1.50.

Der Verfasser hat bereits bei früherer Gelegenheit gezeigt, dass er die Fähigkeit besitzt, aus einem weitschichtigen Material das wichtigste herauszuziehen und zu einwandfreier Darstellung zu bringen. So erscheint auch die vorliegende Einführung recht geeignet, ihrem Zweck zu dienen, wenn auch insbesondere auf den ersten Seiten etwas grössere Ausführlichkeit am Platz gewesen wäre, um den Schülern nicht mit so vielen unbeantworteten Fragen, die sich ihm notwendig aufdrängen, weitergehen zu lassen. *W. O.*

Higher Mathematics for students of chemistry and physics by J. W. Mellor. Second ed. enlarged. XXI + 631 S. London, Longmans, Green & Co. 1905. Preis 15 sh.

Dies ist ein vortreffliches Buch, von einem Chemiker für Chemiker geschrieben, und zwar in einem Stile, der sehr viel lebhafter und anregender ist, als der gewöhnliche Lehrbuchsstil. Im Anschlusse an jede Regel oder Formel werden zahlreiche Beispiele aus der Literatur experimenteller Arbeit gegeben, so dass der Leser unwillkürlich gleichzeitig einen respektablen Kurs allgemeiner Chemie durchmacht. Das Buch kann rückhaltlos empfohlen werden.

Seite 360 Zeile 17 von oben steht 0·5 statt ·05. *W. O.*

Die Elektrochemie der organischen Verbindungen von W. Löb. Dritte, erweiterte und umgearbeitete Auflage von: Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen. VII + 320 S. Halle a./S., W. Knapp 1905. Preis M. 9.—.

Nachdem sich in der zweiten Auflage der Umfang dieses Buches ungefähr verdoppelt hatte, liegt nunmehr wieder ein auf den mehrfachen Umfang angewachsenes Werk vor, welches die schnelle Zunahme der wissenschaftlichen und technischen Betätigung in dem angegebenen Gebiete zum deutlichen Ausdrucke bringt. Da der Verfasser selbst seit einer Reihe von Jahren sich experimentell um die Aufklärung hergehöriger Fragen bemüht hat, so konnte ein zweckmässiges Werk erwartet werden. *W. O.*

Thermodynamique. Leçons, professées à la faculté des sciences par G. Lippmann, rédigées par A. Mathias et A. Renault. Seconde édition, conforme à la première. Paris, A. Hermann 1905. Preis 9 fr.

Dies ist ein anastatischer Abdruck der berühmten Vorlesungen, der somit nicht nur dem Sinne, sondern auch dem Buchstaben nach genau mit der ersten Auflage von 1888 übereinstimmt. Einer erneuten Kennzeichnung bedarf das Werk nicht. *W. O.*

Über die Reduktion von Nitrokörpern durch alkalische Zinnoxydullösungen.

Von

Heinrich Goldschmidt und **Moritz Eckardt.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

In vorliegender Arbeit sind eine Reihe von Versuchen enthalten, die uns in der Zeit vom Herbst 1903 bis März 1905 beschäftigt haben, und die zu dem Zweck angestellt wurden, den Verlauf der Reduktion von Nitroverbindungen bei Anwendung eines alkalischen Reduktionsmittels aufzuklären. Die Verhältnisse liegen hier, wie es sich herausgestellt hat, noch viel komplizierter, als bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff und Sulfhydraten[1]), also bei Anwendung eines praktisch neutralen Reduktionsmittels oder bei der Reduktion mit Zinnhalogenüren und Halogenwasserstoffsäuren[2]). Schon das ist eine grosse Ursache zu Komplikationen, dass bei Anwendung eines alkalischen Reduktionsmittels die verschiedenen Nitroverbindungen ein sehr verschiedenartiges Verhalten zeigen. Während einige glatt zu Aminoderivaten reduziert werden, erleiden andere die Reduktion nur so weit, dass zwei Zinn auf eine Nitrogruppe einwirken. Dabei zeigten sich aber auch verschiedene Möglichkeiten, es entstanden bald Hydroxylaminderivate, bald Azo- und Azoxyverbindungen in verschiedenen Verhältnissen, ja selbst Hydrazoverbindungen konnten in einzelnen Fällen nachgewiesen werden. Wie früher gefunden wurde, entstanden bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff stets Hydroxylaminderivate, bei der Reduktion mit Zinnhalogenüren stets Aminoderivate. Bezüglich dieses letzten Punktes mag aber hier bemerkt werden, dass bei der Weiterführung derartiger Untersuchungen durch Herrn E. Sunde eine Substanz gefunden wurde, die nicht mit drei, sondern nur mit zwei Mol. Zinnhalogenür reagiert, nämlich *o*-Nitrobenzaldehyd, das hierbei in Anthranil verwandelt wird.

---

[1]) Verhandl. der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte; 74. Versammlung 1902, II, 1. Hälfte, 50—60. — Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 725; Bericht über den V. internationalen Kongress für angewandte Chemie 1903, **4**, 588.

[2]) Diese Zeitschr. **48**, 435 (1904); **56**, 1 (1906).

War bei der alkalischen Reduktion schon der Reaktionsverlauf mit seinen vielen Möglichkeiten eine Ursache der Erschwerung der Arbeit, so kam dazu noch die unangenehme Beschaffenheit des Reduktionsmittels, der alkalischen Zinnoxydullösung hinzu. Bekanntlich ist eine solche ungemein leicht oxydierbar. Steht doch dieses Mittel in der Reihe der Reduktions- und Oxydationsketten als das positivste an dem einen Ende derselben. Es war daher unbedingt notwendig, alle Versuche in geschlossenen Apparaten in einer indifferenten Gasatmosphäre, Leuchtgas, Stickstoff oder Wasserstoff, auszuführen. Alle Lösungen, die zur Anwendung kamen, mussten sorgfältig vom Luftsauerstoff befreit sein. Dann kam hinzu, dass über die Natur alkalischer Zinnoxydullösungen nur sehr wenig bekannt war. Wir konnten in der neuern Literatur nur eine Arbeit von Hantzsch finden[1]). Nach dieser soll Zinnoxydulhydrat einen nicht unbeträchtlich sauern Charakter haben. Leitfähigkeits- und Verseifungsversuche der Lösungen in Alkali zeigten, dass tatsächlich Salzbildung in erheblicher Menge erfolgt. Hantzsch vermutet die Existenz eines Mononatriumsalzes, SnO_2HNa, in den alkalischen Lösungen, was wir auch durch die später mitzuteilenden Versuche nur bestätigen konnten. Die quantitativen Verhältnisse hat Hantzsch der grossen Oxydationsfähigkeit der alkalischen Lösungen wegen nicht untersucht. Wir haben uns aber doch an die Schwierigkeit wagen müssen, etwas Genaueres über die alkalischen Zinnoxydullösungen in quantitativer Richtung festzustellen, um einen bessern Einblick in die Reaktionskinetik dieses Reduktionsmittels zu erhalten. Mit diesen Untersuchungen wollen wir die Darstellung unserer Resultate beginnen. In Wirklichkeit sind diese Versuche erst gegen Schluss der Arbeit und durchaus nicht systematisch hintereinander zur Ausführung gelangt.

I. Versuche über die Beschaffenheit alkalischer Zinnoxydullösungen.

a. Löslichkeitsversuche.

Zunächst wollten wir einen Aufschluss darüber erhalten, ob in derartigen Lösungen ein Mono- oder ein Dinatriumsalz, SnO_2HNa oder SnO_2Na_2 vorherrscht, ferner, ob die Salzbildung überhaupt eine weitgehende ist. Wir untersuchten zu dem Zweck die Löslichkeit des Zinnhydroxyduls in Natronlauge. Der Gedankengang war folgender. Wenn das Hydroxydul ein Mononatriumsalz als Hauptprodukt bildet, so haben

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 289 (1902).

wir in der Lösung neben diesem Salz freies Hydroxydul und freie Natronlauge. Ist Hydroxydul als Bodenkörper vorhanden, so müsste die Konzentration des freien Hydroxyduls gleich seiner Löslichkeit c, also konstant sein, und es müsste, da man c als sehr klein gegen die Gesamtkonzentration des titrimetrisch gefundenen Zinnoxyduls vernachlässigen kann, die Relation bestehen:

$$\frac{c_{NaOH}}{c_{SnO_2HNa}} = \frac{K}{c} = \text{Konstant.} \qquad (1)$$

Würde Zinnhydroxydul nur als zweibasische Säure wirken, so müsste die Beziehung gelten:

$$\frac{c^2_{NaOH}}{c_{SnO_2Na_2}} = \frac{K}{c} = \text{Konstant.} \qquad (2)$$

Würde endlich ein Teil des Zinns als Mono-, ein anderer als Dinatriumsalz vorhanden sein, so könnte die erste Gleichung auch nicht völlig erfüllt werden, und zwar würden die Abweichungen von (1) um so grösser werden, je erheblicher die Konzentration des Dinatriumsalzes wird, also je grösser die Konzentration des angewandten Natrons ist. Die Prüfung dieser Verhältnisse wurde folgendermassen vorgenommen.

Chemisch reines Zinn „Kahlbaum" wurde zu dünnem Stanniol ausgewalzt, eine genau abgewogene Menge desselben wurde unter Zusatz einer Spur Platinchlorid in einem Masskolben mit angeschmolzenen Gasleitungsröhren unter fortwährendem Durchleiten von Wasserstoff in dem Anderthalbfachen der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure unter schwacher Erwärmung gelöst. Dann wurde in den betreffenden Kolben etwas Wasser (ca. 10 ccm) zugesetzt und im Wasserstoffstrome zur möglichsten Vertreibung der überschüssigen Salzsäure eingedampft. Nach dem Auffüllen zur Marke wurde der Zinnoxydul- und Chlorgehalt durch Titration mit $^1/_{10}$ Jod-, resp. $^1/_{10}$ Natronlösung bestimmt. In einen Kolben wurden im Wasserstoffstrome ein Teil dieser Zinnlösung und eine entsprechend gewählte Menge Natronlösung einpipettiert, die Mischung mit luftfreiem Wasser zur Marke aufgefüllt, der Kolben luftdicht verschlossen, worauf er mehrere Stunden in einem auf 25° angeheizten Thermostaten geschüttelt wurde. Nach eintägigem Absitzenlassen des ungelösten Zinnhydroxyduls im Thermostaten von 25° wurde geöffnet und mit Pipetten, die mit einem Wattefilter versehen waren, Proben zur Analyse herausgeholt. Die Natrontitration gibt die Summe des freien und des an Zinn gebundenen Natrons, durch Subtraktion des durch die Jodtitration gefundenen Zinngehalts erfährt nun die Konzentration des freien Natrons. Diese beiden Werte werden in Gleichung (1)

eingesetzt. Dies ist nicht ganz genau, da die Titration des Zinns die Konzentration des Natriumsalzes plus der Konzentration des freien Zinnhydroxyduls gibt. Da der hydrolysierte Anteil, resp. die Löslichkeit des letztern sehr klein ist, ist diese Vernachlässigung statthaft. In der folgenden Tabelle geben wir die Konzentrationen des gesamten titrierbaren Natrons in der ersten Kolonne, die des titrierbaren Zinns in der zweiten. Die Differenz beider, entsprechend dem freien Natron in der dritten. Unter $\frac{K}{c}$ ist der Quotient aus der dritten und zweiten Kolonne, entsprechend Gleichung (1) gebildet. Unter Mittel I ist das Mittel aus allen Werten, unter Mittel II das Mittel unter Weglassung der mit einem Stern bezeichneten, augenfällig stark abweichenden Werte genommen.

Tabelle 173.

Gesamtnatron	C_{SnO_2HNa}	C_{NaOH}	$\frac{C_{NaOH}}{C_{SnO_2HNa}} = \frac{K}{c}$
0·00451	0·0009845	0·003525	2·62*
0·00680	0·00218	0·00462	2·12
0·01149	0·003495	0·007995	2·29
0·02143	0·006935	0·014495	2·09
0·02143	0·00660	0·01483	2·25
0·02186	0·00628	0·015575	2·48
0·02250	0·00838	0·01412	1·68*
0·02788	0·01033	0·01755	1·60*
0·02940	0·00874	0·02066	2·36
0·03012	0·00865	0·02147	2·48
0·03036	0·01082	0·01954	1·80*
0·03044	0·009405	0·021035	2·23
		Mittel I:	2·16
		Mittel II:	2·29

Bei einigen Versuchen wurde beobachtet, dass der ursprünglich weisse Bodenkörper sich schwarz färbte und kristallinische Struktur annahm. Der Zinngehalt solcher Lösungen war ein verhältnismässig sehr kleiner. Es wurde im Verlaufe der Untersuchung überhaupt häufig beobachtet, dass das weisse Zinnhydroxydul in den dunkeln Körper, welcher der Literatur nach Zinnoxydul sein soll, freiwillig übergeht. Auch klare Lösungen von Zinnoxydulnatron setzten mitunter bei längerm Stehen diese dunklen Kristalle ab. Zinnhydroxydul scheint bei gewöhnlicher Temperatur sich in einem labilen Zustande zu befinden. Die in obiger Tabelle zusammengestellten Versuche sprechen deutlich dafür, dass das Zinnhydroxydul in alkalischer Lösung wenigstens der Hauptmenge nach als Mononatriumsalz, SnO_2HNa, vorhanden sein muss. Die eben mitgeteilten Experimente veranlassten uns zu einem Versuche, die

Affinitätsgrösse des Zinnhydroxyduls als einbasische Säure wenigstens approximativ zu bestimmen. In dem Ausdrucke $\frac{K}{c}$ ist K die hydrolytische Konstante des Zinnhydroxydulmononatriumsalzes. Bestimmt man c die Löslichkeit des Zinnhydroxyduls in Wasser, so ist K gegeben und daraus lässt sich die Affinitätsgrösse berechnen. Die Löslichkeit des Zinnhydroxyduls in Wasser wurde folgendermassen zu bestimmen versucht. Aus einer Zinnchlorürlösung wurde mit Ammoniak Zinnhydroxydul ausgefällt (ca. 250 g). Dieses wurde bei Abschluss der Luft durch Absitzenlassen, Dekantieren und häufiger Wiederholung dieser Behandlung unter Anwendung von luftfreiem Wasser so lange gereinigt, bis die Chlorreaktion verschwand. Ein Teil des Niederschlages wurde in einer grossen Flasche in zwei Litern Wasser suspendiert und zwei Tage unter häufigerm Umschütteln in einem Thermostaten bei 25° aufbewahrt. Durch ein Röhrenfilter wurde im Wasserstoffstrome die Flüssigkeit in einen mit einer abgemessenen Menge Salzsäure beschickten und evakuierten Kolben einfiltriert. Bei jedem Versuche wurden 1665 ccm überfiltriert. Diese verbrauchten nach Abzug der zur Hervorbringung der Jodstärkefärbung im gleichen Volumen reinen Wassers nötigen Jodmenge in einem Falle 0·40, in einem zweiten 0·50 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod. Daraus berechnet sich die Konzentration des Zinnhydroxyduls in der wässerigen Lösung zu 0·0000135 g-Mol. per Liter. Dies ist das c in Gleichung (1). Da nun $\frac{K}{c} = 2{\cdot}29$ im Mittel ist, so ergibt sich daraus K zu $2{\cdot}29 \,.\, 0{\cdot}0000135 = 0{\cdot}000051$. Die hydrolytische Konstante ist der Quotient der 55·5 fachen Affinitätskonstante des Wassers, $1{\cdot}3 \,.\, 10^{-14}$ zu der Affinitätskonstanten des Zinnhydroxyduls, letztere ist also rund $4 \,.\, 10^{-10}$, d. h. Zinnhydroxydul ist eine einbasische Säure, deren Affinitätskonstante von der Grössenordnung derjenigen des Phenols ist. Es braucht nicht besonders bemerkt zu werden, dass diese Zahl nur einen Annäherungswert repräsentiert.

b. Elektrolytische Darstellung von Zinnlösungen. Dilatometerversuche.

Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuche haben es sehr wahrscheinlich gemacht, dass Zinnhydroxydul hauptsächlich als Mononatriumsalz in Lösung geht. Da die reaktionskinetischen Beobachtungen, wie weiter unten gezeigt werden wird, es wahrscheinlich machen, dass eine Rückdrängung einer weitgehenden Dissociation irgend welcher Art ihren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, sollte noch auf

andere Weise geprüft werden, ob nicht die Existenz eines Dinatriumsalzes, wenn auch nur unter besonders günstigen Umständen, nachweisbar sei. Wir stellten zunächst Versuche über die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat durch Zinnhydroxydulnatron, das auf die oben angegebene Art bereitet war, an, konnten aber nicht zu übereinstimmenden Resultaten kommen, da der Endpunkt der Titrationen in den zinnhaltigen Lösungen merkwürdig schwer zu bestimmen war. Wir beschlossen deshalb, die Menge freien Alkalis, die in den Zinnlösungen enthalten war, nach der von Koelichen[1]) beschriebenen dilatometrischen Methode zu bestimmen, die darauf beruht, dass man aus der dilatometrisch gemessenen Geschwindigkeit, mit welcher Diacetonalkohol unter dem Einfluss von Hydroxylionen in Aceton übergeht, die Konzentration der Hydroxylionen feststellt. Es war aber wünschenswert, eine Lösung von Zinnhydroxydulnatron zu verwenden, welche ausser diesem Stoff nur Natron, nicht aber, wie die sonst verwendeten Lösungen, auch Chlornatrium enthält. Solche Lösungen lassen sich nun auf elektrolytischem Wege darstellen.

Wird konzentrierte Natronlauge mit einem Zinnstab als Anode elektrolysiert, so beobachtet man anfänglich, dass Zinn in Lösung geht, ohne dass Sauerstoffentwicklung wahrnehmbar ist. Das Zinn findet sich als Oxydul in der Flüssigkeit. Dies geht z. B. aus folgendem Vorversuch hervor, bei dem ein zwischen 0·87 und 0·85 Amp. schwankender Strom 34 Minuten durch eine 2-norm. Natronlauge mit einem Zinnstab als Anode von 25—30 qcm Oberfläche, einem Platinblech als Kathode durchgeleitet wurde, während beständig Wasserstoff durch den Apparat passierte. Ein eingeschaltetes Kupfervoltameter zeigte eine Zunahme von 0·5528 g, entsprechend 0·00872 g-Atomen Kupfer, während der Zinnstab einen Gewichtsverlust von 1·0345 g erlitten hatte. Dies entspricht 0·00877 g-Atomen Zinn, das Zinn ist also mit derselben Wertigkeit in Lösung gegangen, mit der sich das Kupfer ausgeschieden hat, also als Stannoverbindung. Bei der Titration von 10 ccm der 300 ccm betragenden Reaktionsflüssigkeit wurden 5·25 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung verbraucht. Danach waren 0·07875 g-Atome Zinn als Oxydulverbindung gelöst, also etwas weniger, als dem Zinnverlust und der Kupferausscheidung entspricht. Es war aber auch ein Anflug von ausgeschiedenem Zinn an der Platinkathode wahrnehmbar.

Bei weitern Versuchen ergab es sich, dass die Löslichkeit des Zinns in Natronlauge durch den Strom nicht unter allen Umständen

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 129 (1900).

besteht, sondern, dass das Metall leicht „passiv" werden kann. Steigert man z. B. sukzessive die Stromstärke, so tritt schliesslich ein Punkt ein, wo plötzlich Sauerstoffentwicklung erfolgt, während sich der Zinnstab dunkel färbt, und die Klemmenspannung beträchtlich ansteigt. Geht man mit der Stromstärke zurück, so bleibt das Zinn nach wie vor passiv. Erst wenn man den Strom umkehrt, den Zinnstab also eine Zeitlang als Kathode benutzt, bis er wieder blank geworden ist, wird die Aktivität wieder hervorgerufen. Auch durch energisches Abreiben einer passiv gewordenen Zinnelektrode mit Sand kann man sie wieder aktiv machen. Je verdünnter die angewandte Natronlauge ist, umso niedriger ist die Stromstärke, bei der die Passivierung eintritt. Bei 1-norm. Lauge konnte man mit 0·4 Ampère eine Zeitlang Lösung des Zinns erzielen, während 0·5 Ampère sofort Passivierung bewirkten. Bei 0·5-norm. Lauge war bei 0·2 Ampère das Zinn aktiv, bei 0·3 Ampère trat Passivität ein. Als aber der Zinnstab in Rotation (ca. 280 Touren in der Minute) versetzt wurde, konnte die Stromstärke bis 0·4 Ampère gesteigert werden, ohne dass Passivität eintrat, während dies bei 0·48 Ampère trotz des Rotierens erfolgte.

Die Ursache der Passivität des Zinns haben wir noch nicht eingehender untersucht. Es scheint uns aber, wie wenn in diesem Fall wirklich die Bildung einer Zinnoxydul- oder Oxydschicht über dem Metall die Unangreifbarkeit bewirkt. Solange das Natron genügend konzentriert ist, das primär entstehende Oxydul oder vielleicht Hydroxydul mit genügender Geschwindigkeit zu lösen, solange bleibt das Metall aktiv. Durch die Rotation wird die Lösungsgeschwindigkeit naturgemäss vergrössert. Ist die Bildungsgeschwindigkeit grösser als die Lösungsgeschwindigkeit, so scheidet sich die dunkle, in Alkali unlösliche Masse an der Elektrode aus. Ob sie eine in Alkali unlösliche Modifikation des Oxyduls oder Oxyds ist, ist noch nicht näher untersucht. Dass sie eine Sauerstoffverbindung ist, ist unzweifelhaft, da bei der Umkehrung des Stromes die Wasserstoffentwicklung so lange ausbleibt, bis wieder eine blanke Metalloberfläche da ist.

Für die Darstellung einer brauchbaren Zinnhydroxydulnatronlösung sind demnach folgende Gesichtspunkte massgebend: Die Zinnanode muss möglichst schnell rotieren, die Stromstärke muss der Konzentration der Natronlauge angepasst sein, durch einen beständigen Wasserstoffstrom die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs vermieden werden, und schliesslich muss durch ein passendes Diaphragma die Ausscheidung von Zinn an der Platinkathode möglichst vermieden werden. Diese Bedingungen wurden durch den in Fig. 1 dargestellten Apparat erfüllt.

Durch *a* wurde aus einem grossen Wasserstoffentwickler, der mehrere Tage hindurch einen konstanten Gasstrom lieferte, Wasserstoff, der Waschflaschen mit Permanganat-, Natron-, Silbernitrat- und wieder Natronlösung passierte, eingeleitet. Das Einleiten erfolgte bei allen Versuchen mit Wasserstoff prinzipiell so, dass das Gas von oben in das betreffende Gefäss eintrat und kurz über der Flüssigkeitsoberfläche den Apparat durch passende Röhren verliess (hier durch die Pipette *P*).

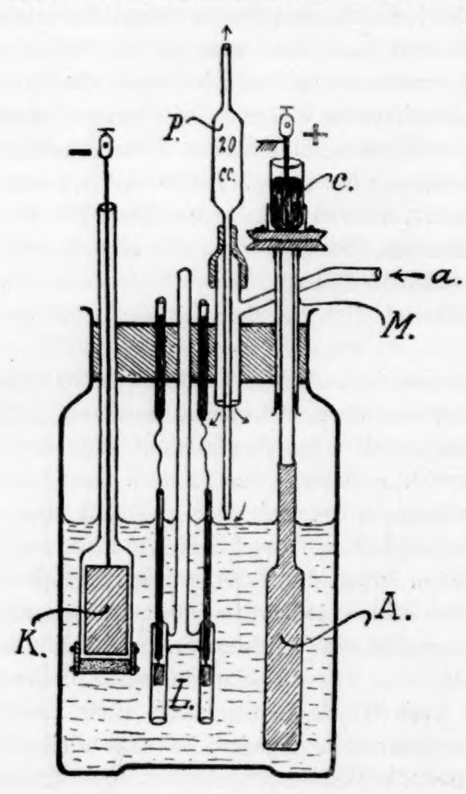


Fig. 1.

Die Kathode *K* ist ein Platinblech mit Draht, welche in einem gläsernen Vorstoss sich befindet, der unten durch eine mit einem Gummiring befestigte durchlässige Platte aus Pukallscher Masse verschlossen war. Die Anode ist eine Zinnplatte „Kahlbaum", 6 cm hoch, 1·5 cm breit und 0·5 cm dick. Das eine Ende ist zu einem dünnen Zinnstab abgefeilt, in welchen eine Stahlachse eingelötet ist. Die Stahlachse erhält ihre Führung durch ein langes Messingrohr *M*, welches gasdicht schliesst. Auf die Achse wurde eine Transmissionsscheibe aufgesetzt, auf der für den Kontakt ein Quecksilbernapf zentrisch aufgelötet war. Das Gefäss *L* in der Zeichnung bedeutet Elektroden, die zum Zweck der Widerstandsmessung der Flüssigkeit eingeführt waren. Die Elektrolyse erfolgte je nach der erforderlichen Stromstärke mit zwei bis vier Akkumulatoren und passendem Widerstand. In den Stromkreis war ein Stromwender (falls neu aktiviert werden musste), ein Kupfervoltameter und ein Milliampèremeter eingeschaltet. Die Rotation der Anode erfolgte mittels eines Elektromotors und konnte bis 1500 Touren gesteigert werden.

Mit Hilfe dieses Apparates liessen sich die Zinnhydroxydulnatronlösungen darstellen, die, wie weiter unten mitgeteilt wird, zu den Dilato-

meterversuchen benutzt wurden. Die Lösungen enthielten freies Natron und die Zinnverbindung. War nur Mononatriumsalz vorhanden, so war die Konzentration des freien Natrons durch die Differenz der durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Salzsäure bestimmbaren Gesamtnatronkonzentration und der durch Jodtitration bestimmbaren Zinnoxydulkonzentration gegeben. Dann musste eine derartige Mischung die Spaltung des Diacetonalkohols mit nahezu derselben Geschwindigkeit bewirken, wie wenn nur das freie Natron allein zugegen wäre. Ist hingegen in halbwegs merklicher Menge das Dinatriumsalz SnO_2Na_2 zugegen, so ist die Konzentration des freien Natrons nicht durch die blosse Differenz der titrimetrischen Bestimmungen gegeben, sondern sie ist kleiner. Die Wirkung auf den Diacetonalkohol wird entsprechend kleiner sein, und aus dem Verhältnis zwischen der aus der Differenz berechneten und der tatsächlich gefundenen Geschwindigkeitskonstante der Acetonbildung liesse sich die Konzentration des Dinatriumsalzes berechnen.

Den Diacetonalkohol, den wir für die Geschwindigkeitsmessungen brauchten, stellten wir ungefähr nach der Vorschrift von Koelichen, die Küster[1]) kürzlich gleichfalls empfohlen hat, dar. Wir waren mit dem Wasserzusatz besonders vorsichtig und liessen etwa ein Drittel des zu dem Aceton zugesetzten pulverisierten Natrons ungelöst. Wenn auch dadurch natürlich die Natronkonzentration im Gemische verringert wird, so geht in der von Koelichen angegebenen Zeit die Reaktion doch so weit, als sie gehen kann, und die auf die Reaktionsgrenze schädlich wirkende Verdünnung wird vermieden. Das ungelöste Natron hat auch seine Bedeutung. Wenn nämlich schliesslich Kohlensäure eingeleitet wird, dient das Natriumcarbonat dazu, das Wasser als Kristallwasser zu binden. Dadurch wird das flüssige Reaktionsprodukt entwässert, und es enthält auch so gut wie kein Natriumcarbonat gelöst, das etwa die Spaltung des Alkohols in Aceton während der Fraktionierung begünstigen könnte. Bezüglich der Darstellung des Alkohols sei noch bemerkt, dass wir das Reaktionsgemisch zunächst 48 Stunden unter 0° rotieren liessen, dann stand das Gemenge 36 Stunden bei —20°, bei welcher Temperatur auch die Absättigung mit Kohlensäure vorgenommen wurde.

Die Dilatometer, von denen zwei hergestellt wurden, entsprachen Koelichens Angaben. Die Kapazitäten waren ca. 15 und 9·0 ccm. Für unsern besondern Zweck, bei dem es darauf ankam, die Luft auszuschliessen, war der Mischbecher mit angeschmolzenen Gaszuleitungen versehen. Die Dilatometer standen in einem grossen Thermostaten mit energischem Rührwerk, der auf 25° gehalten wurde. Die Konzentration

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 67.

des Alkohols wurde so gewählt, dass sie in der Mischung ca. 5% war. Zunächst wurden mit reinem Natron in verschiedener Konzentration Geschwindigkeitsmessungen im Dilatometer ausgeführt. Wir wollten auf diese Weise Extrapolationen nach Konzentrationen, welche grösser sind, als die von Koelichen untersuchten, möglichst umgehen. Das von uns verwandte Natron, welches wir hier für die Darstellung der elektrolytischen Zinnlösungen verwandten, war nach dem Verfahren von Küster[1]) aus metallischem Natrium gewonnen. Die Mischung des Natrons, resp. der Zinnlösung mit dem Alkohol erfolgte im Becher des Dilatometers, und zwar bei Anwendung von Zinnlösungen unter fortwährendem Durchleiten von Wasserstoff. Nach dem Einsaugen der Mischung in das Dilatometer wurde des Temperaturausgleiches wegen zehn Minuten lang gewartet, ehe die erste Ablesung Zeit Null genommen wurde.

Tabelle 218A.

Dilatometer I.
Ursprüngliche Natronkonzentration 0·0997-n. 7·5 ccm }
Alkoholgemisch 1·5 ccm }
Natronkonzentration im Gemisch **0·08247**-n.

t in Minuten	Skalenteile	k
0	4·0	—
5	19·0	0·01912
15	40·5	0·01898
25	55·0	0·01936
∞	79·9	—

k im Mittel 0·01915

NaOH berechnet nach Koelichen Tabelle 14 + **0·08271**-n.

Tabelle 218B.

Dilatometer II.
Ursprüngliche Natronkonzentration 0·09976-n. 7·5 ccm }
Alkoholgemisch 1·5 ccm }
Natronkonzentration im Gemisch **0·08247**-n.

t in Stunden	Skalenteile	k
0	70·0	—
5	85·6	0·01938
10	98·0	0·01931
15	107·3	0·01880
25	121·4	0·01894
36	131·6	0·01881
∞	148·0	—

k im Mittel 0·01905

NaOH berechnet nach Koelichen Tabelle 14 = **0·08228**-n.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **41**, 474 (1904).

Tabelle 220 C.

Dilatometer II.
Ursprüngliche Natronkonzentration 0·1235-n. 12·5 ccm
Alkoholgemisch 2·5 ccm
Natronkonzentration in Gemisch **0·1029**-n.

t in Minuten	Skalenteile	k
0	60·0	—
5	94·8	0·02384
10	121·2	0·02381
15	141·1	0·02372
21·5	160·0	0·02363
25·5	168·9	0·02368
30	176·8	0·02370
35·5	184·2	0·02376
40	188·8	0·02379
∞	205·0	—

k im Mittel 0·02374

$NaOH$ berechnet nach Koelichen Tabelle 14 = **0·1025**-n.

Tabelle 233.

Dilatometer II.
Ursprüngliche Natronkonzentration 0·1852 12·5 ccm
Alkoholgemisch 2·5 ccm
Natronkonzentration im Gemisch = **0·1543**-n.

t in Minuten	Skalenteile	k
0	28·0	—
2	44·5	0·03529
4	58·2	0·03485
6	69·7	0·03449
8	79·2	0·03400
∞	138·0	—

k im Mittel 0·03466

$NaOH$ berechnet aus Koelichen Tabelle 14 = **0·1488**-n.

Nachdem wir auf diese Weise einige Natronwerte festgelegt hatten, gingen wir daran, mit dem Apparate Fig. 1 Zinnlösungen von verschiedener Stärke zu bereiten. Es wurden stets 250 ccm Natronlauge von verschiedener Stärke genommen, wobei das zur Füllung des Kathodengefässes verwendete Natron nicht mit gerechnet ist. Bei den Versuchen mit den schwächsten Natronlösungen zeigte sich eine durch elektrische Endosmose verursachte nicht unerhebliche Vermehrung des Flüssigkeitsquantums im Kathodenraume. Die Einzelversuche zur Darstellung der elektrolytischen Zinnlösung dauerten etwa 16 Stunden. Nur diejenigen Lösungen wurden verwendet, bei deren Darstellung die Gewichtszunahme im Kupfer-

voltameter, die Gewichtsabnahme der Zinnanode und das Resultat der Titrationen der Lösung genügend zusammenstimmten.

Nach Beendigung der elektrolytischen Versuche wurden zunächst die Proben zur Bestimmung des Zinn- und Natrongehaltes, natürlich einer im Wasserstoffstrome, herauspipettiert und analysiert. Stimmte die Zinntitration mit der Gewichtszunahme des Kupfervoltameters überein, so wurde noch eine entsprechende Probe für den Dilatometerversuch herausgeholt. Zum Schluss erfolgte die Wägung der Zinnanode.

Versuch 220.

250 ccm einer ca. 0·12-n. Natronlösung wurden 16 Stunden elektrolysiert mit 0·033—0·04 Amp.

Cu-Zunahme 0·6082 g = 0·009593 g Atome,
Sn-Abnahme 1·1235 g = 0·00952 g Atome.

200 ccm Lösung angesäuert brauchen 14·43 ccm $^1/_{10}$-n. Jod = 0·00952 g Atome *Sn*
= **0·0360**-n. *Sn''*
10 ccm brauchen 23·62 ccm $^1/_{10}$-n. *HCl* = 0·1181-n. Gesamtnatron
= **0·0821**-n. freies Natron.

Tabelle 220 A.

Dilatometer I.
{7·5 ccm Zinnlösung.
{1·5 ccm Alkoholmischung.

t in Minuten	Skalenteile	k
0	19·3	—
5	33·6	0·01476
10	45·3	0·01452
15	55·6	0·01463
20	64·0	0·01456
27	73·7	0·01452
∞	110·8	—

k im Mittel: 0·0146

Tabelle 220 B.

Dilatometer II.
{72·5 ccm Zinnlösung.
{2·5 ccm Alkoholmischung.

t in Minuten	Skalenteile	k
0	72·1	—
5	94·5	0·01466
10	112·5	0·01466
15	128·0	0·01462
20	141·0	0·01456
30	161·0	0·01441
∞	213·1	—

k im Mittel: 0·01458

Nach Koelichen Tabelle 14 berechnet 0·06306-n. freies Natron.
Nach Titrationen 0·0821 × $^5/_6$ = 0·0684.

Nach dem Versuche wurde aus den Dilatometern die Mischung im Wasserstoffstrome in die Becher der Dilatometer herausgedrückt und mit $^1/_{10}$-n. Jod titriert 5 ccm aus Dilatometer I brauchten 3·05 ccm $^1/_{10}$-n. Jod statt 3·18 ccm vor dem Versuche. 10 ccm aus Dilatometer II brauchten 6·22 ccm $^1/_{10}$-n. Jod statt 6·36 ccm. Die Oxydation während der tagelang dauernden Versuche ist also äusserst geringfügig.

Versuch 224.

150 ccm einer ca. 0·25-n. Natronlösung wurden 14$^3/_4$ Stunden elektrolysiert mit 0·075 Amp.

Cu-Zunahme 0·989 g = 0·0156 g Atome *Cu*.
Sn-Abnahme 1·8823 g = 0·01596 g Atome *Sn*.

10 ccm brauchten angesäuert 24·70 ccm $^1/_{10}$-n. Jod = 0·01514 g Atome *Sn*
= **0·06175**-n. Sn''
10 ccm brauchten 21·66 ccm $^1/_{10}$-n. *HCl* = 0·2166 -n. Gesamtnatron
= **0·15485**-n. freies Natron.

Hier wurden zwei verschiedene Verdünnungen der Zinnlösung mit Diacetonalkohol hergestellt und nebeneinander untersucht.

Tabelle 224 A.

Dilatometer II.
12·5 ccm Zinnlösung
2·5 ccm Alkoholgemisch.

t in Minuten	Skalenteile	k
0	80·3	—
3	97·4	0·02875
6	111·0	0·02882
9	122·2	0·02841
12	131·0	0·02813
∞	172·9	—

k im Mittel: 0·02853

Tabelle 224 B.

Dilatometer I.
6·25 ccm Zinnlösung
2·75 Alkoholgemisch.

t in Minuten	Skalenteile	k
0	80·8	—
3	93·7	0·02508
6	104·3	0·02477
9	113·2	0·02483
12	120·6	0·02442
∞	161·9	—

k im Mittel: 0·02478

Berechnet mit den für 0·1-n. *NaOH* durch Interpolation zwischen $k = 0·0942$ und $k = 0·01543$ gefundenen Werte $k = 0·02269$ ergab sich der Gehalt an freiem Natron aus Tabelle 224 A. = 0·1258-n.
Nach Titrationen 0·15485 × $^5/_6$ = 0·1287-n.
Gehalt an freiem Natron nach Koelichen Tabelle 14 (Tabelle 224 B) = 0·1070-n.
Nach Titrationen 0·15485 × $^{6\cdot25}/_9$ = 0·1075-n.

Der Inhalt von Dilatometer II wurde nach beendetem Versuche mit Jodlösung titriert. 10 ccm brauchten 10·14 ccm $^1/_{10}$-n. Jod statt 10·29 ccm.

Versuch 228.

250 ccm einer ca. 0·15-n. Natronlösung wurden 15 Stunden 20 Minuten bei einer zwischen 0·044—0·05 Amp. schwankenden Stromstärke elektrolysiert.

Cu-Zunahme 0·7117 g = 0·0104 g Atome *Cu*
Sn-Abnahme 1·2269 g = 0·01123 g Atome *Sn*

20 ccm angesäuert brauchten 16·53 ccm $^1/_{10}$-n. Jod = 0·0103 g Atom $Sn^{\cdot\cdot}$
= **0·0413**-n, $Sn^{\cdot\cdot}$

Gewichtsanalytische *Sn*-Bestimmung:
40 ccm gaben 0·2649 g SnO_2 = 0·0113 g Atome *Sn*
Wir brauchten 26·99 ccm $^1/_{10}$-n. *HCl* = 0·135-n. Gesamtnatron
= **0·0937**-n. freies Natron.

Tabelle 228.

Dilatometer II.
12·5 ccm Zinnlösung
2·5 ccm Alkoholgemisch.

t in Minuten	Skalenteile	k
0	30	—
3	47·6	0·01866
6	62·6	0·01836
9	75·5	0·01809
12	86·8	0·01791
∞	175·5	—
		k im Mittel: 0·01826

Berechnet mit dem Werte 0·0191 aus Tabelle 218 A. und 218 B. ergab sich der Gehalt an freiem Natron zu 0·07884-n.

Aus den Titrationen 0·0937 × 5/6 zu 0·0781-n.

Versuch 221.

250 ccm einer 0·25-n. Natronlauge wurden sieben Stunden bei 0·085—0·09 Amp. elektrolysiert.

Cu-Zunahme 0·7045 g = 0·01111 g Atome *Cu*

Sn-Abnahme 1·3091 g = 0·01109 g Atome *Sn*

20 ccm Zinnlösung angesäuert brauchten 17·21 ccm 1/10-n. Jod = 0·01077 g Atome $Sn^{··}$

= 0·0431-n. $Sn^{··}$

20 „ „ „ „ 44·82 „ „ *HCl*

= 0·2241-n. Gesamtnatron

= 0·1810-n. freies Natron.

Tabelle 221 B.

t in Stunden	Skalenteile	k
0	62·7	—
5	97·9	0·03317
10	121·3	0·03264
15	137	0·03210
20	148·8	0·03177
∞	173·6	—
		k im Mittel: 0·03242

Berechnet mit dem Werte k = 0·0191 aus Tabellen 218 A. und B. ergibt sich der Gehalt an freiem Natron zu 0·01443-n.

Aus den Titrationen berechnet zu 0·1810 × 5/6 zu 0·01509-n.

Der Inhalt des Dilatometers nach dem Versuche analysiert ergab für 10 ccm einen Jodverbrauch von 7·08 ccm statt 7·16 ccm.

In der nachfolgenden Zusammenstellung finden sich die Konzentrationen von Zinnhydroxydulnatron und freiem Natron in Normalitäten unter den Verhältnissen, unter welchen die Lösungen im Dilatometer zur Untersuchung kamen. Unter dem den Analysen berechneten Wert für die Konzentration des freien Natrons berechneten Wert steht der aus den Dilatometerversuchen gefundene.

Tabelle 229a.

Tabelle Nr.	220 A. und B.	224 A.	224 B.	228	221 B.
SnO_2HNa	0·0300	0·05146	0·0429	0·0344	0·03509
freies $NaOH$ analytisch	0·0684	0·1287	0·1075	0·07810	0·01509
freies $NaOH$ dilatometr.	0·06306	0·1258	0·1070	0·07884	0·01443

Die Übereinstimmung zwischen dem unter der Annahme eines Mononatriumsalzes berechneten und der tatsächlich gefundenen Werte ist eine recht befriedigende. Wenn sich wirklich auch Dinatriumsalz bildet, was man nach den später zu besprechenden reaktionskinetischen Versuchen annehmen muss, so kann dies, wenigstens bei den hier angewandten Konzentrationsverhältnissen nur in so geringem Masse der Fall sein, dass es sich der Beobachtung entzieht. Wir sehen, dass zwei so verschiedene Methoden, wie die der Löslichkeitsbestimmung (Abschnitt a.) und die dilatometrische (Abschnitt b.) zu übereinstimmenden Ergebnissen geführt haben.

Es war noch von Interesse, festzustellen, wie sich bei einer Oxydation der Zinnhydroxydulnatronlösungen die entstandene Stanniverbindung zum Natron verhält, und ob hierbei ebenfalls ein Mononatriumsalz oder eine höhere Natriumverbindung (Di-, Tri- oder Tetranatrium) gebildet wird. Um diese Verhältnisse zu studieren, wurde ein Teil der elektrolytisch dargestellten Zinnlösung von Versuch 224 längere Zeit mit einem Strom von kohlensäurefreiem Sauerstoff behandelt, bis sich eine herausgenommene Probe frei von Stannoverbindung erwies.

Die so erhaltene Lösung wurde in üblicher Weise mit Diacetonalkohol vermischt und einem Dilatometerversuch unterworfen.

Tabelle 235.

Gesamtnatron = 0·2166-n.
Zinn vor der Oxydation bestimmt: = 0·06175-n.
12·5 ccm Zinnlösung wurden mit 2·5 ccm Alkohollösung verdünnt.

t in Minuten	Skalenteile	k
0	27	—
2	39	0·01725
4	49·6	0·01695
6	59·2	0·01644
8	68·2	0·01639
∞	185·5	—

k im Mittel = 0·01676

Berechnet mit K aus Tabelle 218 A. und B. = 0·0724-n. freies $NaOH$
= 0·1081-n. gebundenes $NaOH$.

Zinn = 0·06175 × $^5/_6$ = 0·0516-n.

Folglich sind 2 Natron auf 1 Zinn gebunden. Die Oxydation des Zinnhydroxydulnatrons geht nach der Gleichung vor sich:

$$SnO_2HNa + NaOH + O = SnO_3Na_2 + H_2O.$$

Wir haben auch eine ganze Reihe von Bestimmungen der Leitfähigkeit der elektrolytisch dargestellten Natriumstannitlösungen angestellt, um Aufschluss über deren Konstitution zu erhalten. Diese boten an sich grosse Schwierigkeiten, und besonders gross ist die Unsicherheit, wenn man genötigt ist, aus der Leitfähigkeit einer Mischung von Elektrolyten die Einzelleitfähigkeiten zu berechnen. Wir verzichten daher vorläufig auf die Mitteilung unserer Versuchsergebnisse.

II. Die Reaktionsprodukte der Reduktion mit alkalischer Zinnlösung.

Wie schon in der Einleitung erwähnt ist, verläuft die Reduktion verschiedener Nitrokörper durch alkalische Zinnlösung sehr ungleichartig. Hier soll zunächst rein chemisch das Verhalten der von uns untersuchten Verbindung besprochen werden.

Vier Stoffe verbrauchen glatt drei Moleküle Zinnoxydul gleich sechs Wasserstoff und gehen in Aminoderivate über. Es sind dies *o*- und *p*-Nitrophenol und *o*- und *p*-Nitroanilin, die glatt, wenn auch nicht sehr schnell die entsprechenden Aminophenole, resp. Diamine liefern. Eine ganze Reihe von Körpern reagieren mit zwei Molekülen Zinnhydroxydul. Hierher gehören *m*-Nitrophenol und *m*-Nitroanilin, die drei Nitrobenzoesäuren, die drei Nitrobenzolsulfosäuren und die *p*-Nitrotoluolsulfosäure, sowie der *o*-Nitrobenzaldehyd. Diese Körper lassen sich wieder in zwei Gruppen einteilen. Die erste gibt Hydroxylaminderivate als Haupt- und Endprodukt der Reaktion, die zweite hingegen liefert Azo- und Azoxykörper.

Zu der ersten Klasse gehören *o*-Nitrobenzoesäure und *o*-Nitrobenzaldehyd, alle übrigen gehören der zweiten Klasse an.

Orthonitrobenzoesäure und Orthonitrobenzaldehyd.

Wird eine luftfreie Lösung von *o*-nitrobenzoesaurem Kalium mit einer nicht zu stark alkalischen Zinnoxydullösung unter Luftabschluss vermischt, so färbt sich die Flüssigkeit blass gelbgrün, und diese Farbe hält sich auch bei längerm Stehen. Kommt aber Luft hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit unter Absorption von Sauerstoff tiefrot. Wird die grüne Lösung mit Essigsäure angesäuert und ausgeäthert, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Äthers eine Substanz, die auf ammoniakalische

Silberlösung stark reduzierend wirkt. Dies deutet auf eine Hydroxylaminverbindung. Dafür spricht auch folgender Versuch. Versetzt man die wässerige Lösung eines Salzes der Nitrobenzoesäure mit Zinkstaub und Essigsäure, so erhält man nach dem Abfiltrieren des Zinkstaubes eine anfangs farblose Lösung, welche enorme reduzierende Eigenschaften gegenüber ammoniakalischer Silberlösung und Fehlingscher Lösung zeigt. An der Luft färbt sich die Lösung rasch gelbgrün, besonders, wenn sie alkalisch gemacht wird. Schüttet man die alkalische Lösung mit Luft, so findet wieder unter Rotwerden starke Sauerstoffabsorption statt. Es entsteht offenbar mit Zinkstaub und Essigsäure derselbe Körper, wie bei der Einwirkung von alkalischer Zinnlösung.

Nach den Eigenschaften und den weiter unten mitgeteilten quantitativen Reduktionsversuchen muss das Reduktionsprodukt *o*-Hydroxylaminobenzoesäure sein. Wir haben eine eingehendere Untersuchung derselben nicht vorgenommen, da es uns bekannt war, dass von anderer Seite über derartige Verbindungen gearbeitet wurde. Nach Abschluss dieser Arbeit erfuhren wir denn auch von Herrn Prof. E. Bamberger dass in seinem Laboratorium Herr Frank tee Pyman die *o*-Hydroxylaminobenzoesäure untersucht hat. Nach den Reaktionen, die Herr Dr. Pyman in seiner Dissertation (Zürich 1904) für die Verbindung angibt, ist es wohl unzweifelhaft, dass das von uns erhaltene Reduktionsprodukt, wenigstens seiner Hauptmasse nach, *o*-Hydroxylaminobenzoesäure ist.

Dass bei der Reduktion tatsächlich zwei Moleküle Zinnoxydulnatron einwirken, wurde durch quantitative Versuche bestätigt, die in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt wurden. Der Stickstoff war in üblicher Weise aus Salmiak und Natriumnitrat bereitet und in einem Gasometer aufgesammelt. Ehe er zu der Reaktionsmischung gelangte, passierte er mehrere Waschflaschen mit Natron und ein mit Kupferspänen gefülltes, glühendes Glasrohr. In dem mit Stickstoff gefüllten Kolben befanden sich 25 ccm einer 0·01-norm. Lösung von *o*-nitrobenzoesaurem Kalium mit 55 ccm ausgekochtem Wasser. Hierzu kamen 20 ccm einer 0·04985-norm. Zinnoxydulnatronlösung, so dass in der Mischung der Nitrokörper 0·0025-norm., das Sn'' 0·00997-norm. ist. Die Versuchstemperatur betrug 25°. Nach 20 Minuten wurde angesäuert und das unangegriffene Zinn mit Jodlösung zurücktitriert. Während die ursprünglich zugesetzte Zinnlösung 19·94 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod beanspruchte, wurden nach dem Versuche nur 9·98 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod verbraucht, so dass also zur Reduktion des Nitrokörpers eine 9·96 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod entsprechende Zinnmenge verbraucht wurde. Ein zweiter, in gleicher Weise ausgeführter

Versuch lief 132 Minuten, verbraucht wurde so viel Zinn, als 10·02 ccm $^{1}/_{10}$-norm. Jod entsprach. Dies ist scharf das Molekularverhältnis 1 : 2. Die Reduktion scheint nach diesem Versuche überhaupt nicht weiter zu gehen. Bei dieser Gelegenheit sei gleich das Verhalten der *o*-Nitrosobenzoesäure gegen alkalische Zinnlösung besprochen. Die Säure liess sich am besten nach Ciamician und Silber durch Belichten von *o*-Nitrobenzaldehyd darstellen. Um Zersetzungen zu vermeiden, wurde die Säure in Natriumbicarbonat aufgelöst. Zur Reduktion wurden Mischungen bereitet, in welchen die Nitrososäure 0·0025-norm., die Zinnlösung 0·05-norm. war. Die in jeder Probe enthaltene Zinnmenge entsprach ca. 10 ccm $^{1}/_{10}$-norm. Jod. Die genaue Zahl wurde vor jedem Versuche festgestellt. Die Reaktion wurde bei 25° vorgenommen. In den einzelnen Proben wurde die Reaktion durch eine Mischung von Jodlösung und Salzsäure zum Stehen gebracht, das überschüssige Jod mit Thiosulfatlösung zurücktitriert[1]). Die Reaktionsdauer variierte von 20 Sekunden bis $2^{1}/_{2}$ Minuten.

Einwirkungszeit in Minuten	Zinntiter in $^{1}/_{10}$-n. Jodlösung	Verbrauchtes Zinn in $^{1}/_{10}$-n. Jod
0·33	10·17	4·78
0·41	10·17	4·90
2·5	10·17	4·95

Das Reaktionsprodukt hatte genau dasselbe Aussehen wie das des Reaktionsproduktes von *o*-Nitrobenzoesäure. *o*-Nitrosobenzoesäure braucht demnach nur die halbe Zinnmenge zu ihrer Reduktion wie die *o*-Nitrobenzoesäure, und die Reduktion geht mit unendlich grosser Geschwindigkeit vor sich, wie aus den obigen Versuchen hervorgeht. Wie weiter unten gezeigt werden wird, wird *o*-Nitrobenzoesäure zwar auch schnell reduziert, doch nicht mit einer unmessbar grossen Geschwindigkeit. Die Reduktion der zwei Säuren erfolgt nach den Gleichungen:

$$o\text{-}C_6H_4{<}^{NO_2}_{COOH} + 4\,H = o\text{-}C_6H_4{<}^{NHOH}_{COOH} + H_2O$$

$$o\text{-}C_6H_4{<}^{NO}_{COOH} + 2\,H = o\text{-}C_6H_4{<}^{NHOH}_{COOH}$$

---

[1]) Hierbei zeigte sich die Erscheinung des „Nachbläuens", welche später bei Gelegenheit der Besprechung der Paranitrobenzoesäure eingehender abgehandelt werden soll, in auffallend starker Weise. Die obigen Werte sind erhalten durch fortgesetzt neuen Thiosulfatzusatz zu dem sich immer wieder blau färbenden Reaktionsgemisch, bis bleibende Entfärbung eintrat.

Orthonitrobenzaldehyd wird von alkalischer Zinnlösung sehr schnell reduziert. Die Reaktionsmischung färbt sich schwach bräunlich. Die Verbrauchsversuche wurden so angestellt, dass 150 ccm einer Mischung, welche an Aldehyd 0·00333-norm. und an Zinn 0·01377-norm. war. Nach 36 Minuten waren für 50 ccm der Mischung 7·17 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod zum Zurücktitrieren des unangegriffenen Zinns notwendig. Nach 70 Minuten mussten für dasselbe Quantum 7·19 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod genommen werden. Es sind also Zinnmengen verbraucht, welche 6·60, resp. 6·58 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod entsprechen. Für zwei Moleküle Zinn auf ein Molekül Nitrokörper sind 6·67 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod berechnet.

Es entsteht offenbar als erstes Reaktionsprodukt Anthranil:

$$o\text{-}C_6H_4\langle{NO_2 \atop CHO} + 4H = C_6H_4\langle{N \atop \overset{|}{\underset{H}{C}}}\rangle O + 2H_2O,$$

welches aber wohl durch das Alkali weiter verändert wird.

Metanitrobenzoesäure und Paranitrobenzoesäure.

Diese beiden Säuren verhalten sich wesentlich verschieden von der isomeren Orthoverbindung. Schon äusserlich bemerkt man bei der Reduktion mit alkalischem Zinn eine starke Gelbfärbung. Wird die reduzierte Lösung angesäuert, so scheidet sich ein heller amorpher Niederschlag aus, was bei der Orthoverbindung nicht eintritt. Die Bestimmung des Zinnverbrauchs ist hier wesentlich erschwert dadurch, dass, wie wir vorgreifend bemerken wollen, als Reduktionsprodukte Azo- und Azoxyprodukte auftreten, die selbst wieder durch alkalisches Zinn zu Hydrazoverbindungen weiterreduziert werden. Es hat sich indessen gezeigt, dass wenigstens bei der Metanitroverbindung diese letzte Reduktionsphase 60—100 mal langsamer vor sich geht (siehe weiter unten) als die erste Reduktionsphase. So gaben die weiter unten mitgeteilten reaktionskinetischen Versuche mit metanitrobenzoesaurem Natrium gut übereinstimmende Resultate, wenn auf ein Molekül Nitrokörper zwei Moleküle Zinn gerechnet wurden. Hier sei ein Versuch über den Verbrauch an Zinn bei der Reduktion der Metasäure mitgeteilt.

100 ccm einer unter Stickstoffatmosphäre befindlichen Mischung von 0·0025-norm. *m*-nitrobenzoesaurem Natrium mit 0·0096-norm. Zinnlösung, welche ursprünglich 19·26 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod entsprach, verbrauchten nach 45 Minuten Einwirkungszeit bei 25° 8·75 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung. Demnach wurde Zinnlösung entsprechend 10·45 ccm $^1/_{10}$-norm.

Jod verbraucht. Dies entspricht einer Konzentration 0·005225-norm., während zwei Molekülen Zinn 0·0050-norm. entspräche.

Bei der Paranitroverbindung werden im Anfang gleichfalls zwei Moleküle Zinn mit grosser Geschwindigkeit verbraucht, aber die weitere Reduktion zu Hydrazoverbindung geht auch noch mit einer ziemlichen Schnelligkeit vor sich, welche nur etwa fünfzehnmal so klein ist, also die der ersten Reaktionsphase. Infolgedessen lässt sich der Mehrverbrauch an Zinn bald wahrnehmen. Dies geht hier um so leichter, als der entstandene Hydrazokörper in angesäuerter Lösung nicht merklich angegriffen wird, während die entsprechende Metaverbindung sehr rasch Jod verbraucht. Folgende Versuche über den Zinnverbrauch wurden in einer Stickstoffatmosphäre bei 25° ausgeführt.

100 ccm einer 0·002659-norm. Lösung von paranitrobenzoesaurem Natrium und einer 0·01094-norm. Lösung von alkalischem Zinn (entspr. 21·88 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod) verbrauchten nach 30 Minuten 11·94 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod. Der Zinnverbrauch entspricht einer Konzentration von 0·00497-norm. statt 0·005318-norm.; bei einem analogen Versuch, welcher vier Stunden dauerte, war die Konzentration des verbrauchten Zinns 0·00555-norm. Um die weitere Reduktion zu verfolgen, wurde eine Reihe von Versuchen in mit Stickstoff gefüllten, abgeschmolzenen Röhren bei 100° im strömenden Dampfe ausgeführt, deren Resultate sich in der nachfolgenden Tabelle aufgezeichnet finden.

Tabelle 99.

t in Stunden	C_{NO_2}	Verbrauchtes alkalisches Zinn in ccm $^1/_{10}$-norm. Jod	Berechn. Mol Zinn auf ein Mol NO_2
4	0·002659	13·04	2·45
$4^3/_4$	0·002659	13·28	2·50
$4^3/_4$	0·002659	13·23	2·48
15	0·002659	14·46	2·81
22	0·002127	11·34	2·77
30	0·002127	12·12	2·96

Bei der erhöhten Temperatur geht die Reaktion sehr rasch bis zur Bildung des Hydrazokörpers. Wird die Einwirkung sehr lange fortgesetzt, so kann schliesslich Bildung von Aminokörpern erfolgen.

Es wurden hier noch einige Versuche unternommen, um das Verhalten der Paraazoxybenzoesäure gegen alkalisches Zinn zu studieren. Diese Säure ist nämlich, wie weiter unten näher mitgeteilt wird, unter den ersten Reduktionsprodukten der *p*-Nitrobenzoesäure enthalten. Die *p*-Azoxybenzoesäure war nach Loesner[1]) durch Re-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **50**, **565**.

duktion der Nitroverbindung mit Natriumarsenit bereitet. Wegen der Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes wurde die Säure in fester Form in die Gefässe eingewogen, eine stark natronhaltige Lösung von Zinn unter Durchleiten von Stickstoff hinzugefügt und die Gefässe zugeschmolzen. Nach 4, resp. $6^1/_2$ Stunden Erwärmen auf dem Wasserbade waren genau zwei Moleküle Zinn auf ein Molekül *p*-Azoxybenzoesäure verbraucht, wie es die Bildung des Hydrazokörpers verlangt. Der Hydrazokörper wurde durch seine charakteristischen Reaktionen identifiziert.

Es dürfte von Interesse sein, etwas über die Reduktion der Paranitrosobenzoesäure mitzuteilen. Die Säure war nach der Vorschrift von Alway[1]) hergestellt. 0·0378 g wurden in Natriumbicarbonat aufgelöst, die Lösung auf 90 ccm verdünnt und hierzu 10 ccm Zinnlösung, entsprechend 16 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod, zugesetzt. Versuchstemperatur 25°. Nach einer halben Minute wurde angesäuert und mit Jod zurücktitriert. Eine Zinnmenge, entsprechend 5·75 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod, war verbraucht worden. Dies entspricht einer Normalität von 0·003 statt 0·0025 an verbrauchtem Zinn. Bei einem zweiten Versuche wurden ebenfalls 0·0378 g der Nitrososäure eingewogen, mit Wasser aufgeschlämmt und mit alkalischer Zinnlösung, entsprechend 16 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod, auf 100 ccm gebracht. Nach 20 Sekunden wurde mit einer angesäuerten Jodlösung das Zinn entfernt und mit Thiosulfat zurücktitriert. Zinnlösung, entsprechend 5·50 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod, war für die Reduktion verbraucht worden, was einer Normalität von 0·00275 statt 0·0025 entspricht. Der Nitrosokörper scheint demnach mit unendlich grosser Geschwindigkeit mit einem Molekül Zinn zu reagieren.

Um festzustellen, welches die ersten Reduktionsprodukte der *m*-Nitrobenzoesäure sind, wurden 5·67 g *m*-nitrobenzoesaures Natrium in 500 ccm Wasser mit einer zwei Molekülen Zinn entsprechenden alkalischen Zinnlösung bei 25° behandelt. Nach 5 Stunden wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der Niederschlag abgesaugt und bis zu verschwindender Chlorreaktion gewaschen. Zur Entfernung des stets anhaftenden Zinns wurde nochmals in Natronlauge gelöst, ausgefällt und auf dem Filter gewaschen. Das Natriumsalz dieses Säuregemisches wurde ins Silbersalz übergeführt und dieses nach sorgfältigem Trocknen mit Äthyljodid in benzolischer Lösung esterifiziert[2]). Nach Meyer und Dahlem schmilzt der Äthylester der *m*-Azoxybenzoesäure bei 78°, derjenige der *m*-Azobenzoesäure bei 107·5°. Die beiden Ester

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 333 (1904).

[2]) Meyer und Dahlem, Lieb. Ann. **326**, 331 ff.

haben die Eigentümlichkeit, zusammenzukristallisieren, und lassen sich durch fraktionierte Destillation nur unvollkommen trennen. Nach dem Verdunsten des Benzols erhielten wir eine bei 92—93° schmelzende Kristallmasse. Durch fünfmalige fraktionierte Kristallisation gelang es, den Schmelzpunkt bis auf 98° heraufzutreiben, während in den letzten Mutterlaugen Kristalle von Schmelzpunkt 91° erhalten wurden. Dies deutete auf das gleichzeitige Vorhandensein von Azo- und Azoxyverbindung[1]). Mit einer zweiten, gleichgrossen Partie *m*-Nitrobenzoesäure wurde derselbe Reduktionsversuch ausgeführt, das Säuregemisch aber durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodmethyl in die Methylester verwandelt. Der *m*-Azoxybenzoesäuremethylester schmilzt nach Meyer und Dahlem bei 134°, der *m*-Azoester hingegen bei 159°. Wir erhielten eine Kristallmasse, welche bei 136—137° schmolz, und deren Schmelzpunkt durch fraktionierte Kristallisation schliesslich auf 145° gebracht werden konnte. Also lag auch hier offenbar ein Gemenge von Azo- und Azoxybenzoesäureester vor.

Eine Trennung der beiden Äthylester liess sich durch fraktionierte Destillation im Vakuum einer Krafftschen Quecksilberluftpumpe erzielen. Als die oben erwähnte, bei 91—92° schmelzende Fraktion des

---

[1]) Auf Veranlassung des einen von uns hat Herr Olaf Udley später Versuche über die Schmelzpunkte von Gemengen von *m*-Azoxybenzoesäureäthylester und *m*-Azobenzoesäureäthylester ausgeführt. Die reinen Ester wurden in bestimmten Molekularverhältnissen zusammen verrieben, dann wurden die Schmelzerscheinungen bis zum Auftreten einer klaren Schmelze verfolgt, worauf die Masse zum Erstarren gebracht und der Schmelzpunkt neuerdings beobachtet wurde.

1 Mol. Azo. 1 Mol. Azoxy. Schmilzt unscharf zwischen 77 und 95°. Nach dem Erstarren Schmelzpunkt 93—95°.

3 Mol. Azo. 1 Mol. Azoxy. Sintert bei 77°, bei 101° alles geschmolzen. Nach dem Erstarren Schmelzp. 99—101°.

7 Mol. Azo. 1 Mol. Azoxy. Beginnt bei 77 — 78° zu schmelzen, bei 101° ist alles geschmolzen. Nach dem Erstarren Schmelzp. 101—104°.

15 Mol. Azo. 1 Mol. Azoxy. Beginnt bei ca. 90° zu sintern, zwischen 102 und 105° Schmelzung. Nach dem Erstarren Schmelzp. 104—105°.

1 Mol. Azo. 3 Mol. Azoxy. Sinterung bei 76°, schmilzt bei 77—78° zu einer undurchsichtigen Flüssigkeit, die bei 94° klar wird. Nach dem Erstarren Schmelzpunkt 83—85°.

1 Mol. Azo. 7 Mol. Azoxy. Sintert bei 75°, schmilzt bei 77—78° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 92—93° klar wird. Nach dem Erstarren Schmelzpunkt 79—81°.

1 Mol Azo. 15 Mol. Azoxy. Sintert bei 73°, schmilzt bei 75—78°, die Schmelze wird ganz durchsichtig bei 91—92°. Nach dem Erstarren Schmelzp. 77—79°.

Nach diesen Ergebnissen scheint das von uns erhaltene Estergemisch ungefähr 50% von jedem Ester enthalten zu haben.

Äthylestergemenges bei einem Druck von 0·25—0·08 mm destilliert wurde, ging bei 65—70° (Temperatur des Paraffinbades) eine bei 104° schmelzende Fraktion über, die also nahezu reine Azoverbindung war, bei 70—85° ein Fraktion vom Schmelzpunkt 102°. Die Untersuchung des Rückstandes der Fraktionierung wurde leider durch einen Unfall verhindert.

Aus einer andern Reduktionsmischung, bei der aber nur die Hälfte der theoretischen Zinnmenge angewandt wurde, konnte durch Ausfällen mit Salzsäure und Auswaschen der unangegriffenen *m*-Nitrobenzoesäure ein Gemenge von Azo- und Azoxysäure erhalten werden, das nach der Überführung in Äthylester ein Rohprodukt lieferte, das bei 74—75° zu sintern begann und bei 105—110° völlig geschmolzen war. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol wurde eine bei 77—78° trüb werdende und zwischen 95—100° klar schmelzende Partie erhalten, die der Fraktionierung im Vakuum unterworfen wurde. Bei 0·05 mm Druck und bis 106° ging eine Masse über, die bei 83—84° schmolz. Bei 0·09 mm und zwischen 100—160° destillierte ein Körper, dessen Schmelzpunkt scharf bei 78° lag, dem Schmelzpunkte des *m*-Azoxybenzoesäureäthylesters. Im Kolben blieb fast kein Rückstand. Es ist somit nachgewiesen, dass bei der Reduktion von *m*-Nitrobenzoesäure als hauptsächliches Reduktionsprodukt ein Gemenge von *m*-Azobenzoesäure und *m*-Azoxybenzoesäure entsteht.

Nach den gewöhnlichen Annahmen über die Reduktion der Nitrogruppe schien es möglich, dass die Azo- und Azoxyverbindungen nicht die primären Reduktionsprodukte sind, sondern dass sie vielleicht aus einer Hydroxylaminverbindung entstehen. Um eine solche eventuell zu isolieren, wurde ein Reduktionsversuch bei Anwesenheit von Benzaldehyd vorgenommen. Bei den Untersuchungen über die Reduktion der *m*-Nitrobenzoesäure mit Schwefelwasserstoff hatte es sich nämlich gezeigt, dass die *m*-Hydroxylaminobenzoesäure mit Benzaldehyd leicht ein wohlcharakterisiertes Kondensationsprodukt liefert. Die Ausfällung des alkalischen Reduktionsgemisches erfolgte in diesem Fall mit Essigsäure, da Salzsäure die Benzylidenverbindung leicht spaltet, der Niederschlag, der reichlich Zinnhydroxyd enthielt, wurde nach dem Auswaschen und Trocknen mit Methylalkohol ausgekocht, worin die Benzylidenverbindung:

$$m\text{-}C_6H_4\langle\begin{matrix} COOH \\ N\langle\begin{matrix} CH.C_6H_5 \\ | \\ O \end{matrix}\end{matrix}$$

relativ gut löslich ist. Der Rückstand des methylalkoholischen Auszugs, 0·75 g, bestand zum Teil aus scheinbar amorphen Massen (wohl Azoverbindungen und Ähnliches), sowie aus kleinen Kristallen. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entstand Benzaldehyd, der mit den Wasserdämpfen überging und mittels des charakteristischen Phenylhydrazons identifiziert wurde. Dies deutet auf die Bildung der Benzylidenverbindung, also auf die Möglichkeit, dass unter den Reaktionsprodukten auch *m*-Hydroxylaminobenzoesäure war. Die mit Methylalkohol ausgekochte Masse wurde in Natron gelöst und in ein Silbersalz übergeführt, woraus Äthylester dargestellt wurde. Dieser schmolz zunächst bei 97—98°, bei der Fraktionierung im Vakuum liess sich eine bei 106° schmelzende Partie als niedrigst siedende Fraktion gewinnen. Es war also wieder Azo- und Azoxyester entstanden.

Die Untersuchung der Reduktionsprodukte der *p*-Nitrobenzoesäure war wesentlich dadurch erleichtert, dass gerade, als wir damit begannen, die Untersuchung von A. C. de Kock über Bildung und Umwandlung fliessender Mischkristalle[1]) erschien. Darin sind auch die Mischungen von *p*-Azoxybenzoesäureäthylester und *p*-Azobenzoesäureäthylester eingehend behandelt. 5·01 g *p*-Nitrobenzoesäure, Natronlauge und die entsprechende Menge alkalischer Zinnlösung wurden bei Luftabschluss in einem Liter Wasser gelöst, so dass die Lösung an Nitrokörper 0·03-norm., an Zinnhydroxydul 0·06-norm. war. Nach 25 Minuten Einwirkung bei 25° wurde mit starker Salzsäure versetzt, wobei ein fleischfarbener Niederschlag ausfiel, der nach dem Trocknen 3·81 g wog. Daraus wurden 7·2 g Silbersalz dargestellt, das in Benzol suspendiert in Äthylester verwandelt wurde. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieb eine Kristallmasse, die bei 136—138° schmolz. Dies deutet auf einen sehr hohen Gehalt an Azoester, denn de Kock gibt in seiner Tabelle (loc. cit. 152) für ein Gemenge von je 50 Mol. Azo- und Azoxykörper den Schmelzpunkt 117·8° an, für 89 Mol.-% Azokörper 139°. Beim ersten Kristallisieren aus Alkohol wurde eine bei 135° schmelzende Ausscheidung (1·75 g) erhalten, aus der Mutterlauge erhielt man Kristalle (0·25 g), die zwischen 112 und 114° schmolzen. Diese wurden im Vakuum von 0·08 mm bei 160° in vier Fraktionen gespalten. 1. Frakt. Schmelzp. 112—114°, 2. Frakt. Schmelzp. 113—114°, 3. Frakt. Schmelzp. 113—114°, 4. Frakt. 1. Schmelzp. 113—114°, klares Schmelzen bei 121°. Die ersten Fraktionen müssen nach de Kocks Tabelle und nach Angaben von Meyer und Dahlem (loc. cit.) Gemenge beider

[1]) Diese Zeitschr. **48**, 129 (1904).

Ester sein, aber mit überwiegendem Azoxyester. Der doppelte Schmelzpunkt der letzten Fraktion weist darauf hin, dass diese nahezu reiner Azoxykörper war. Dies ging auch aus einer Vergleichung mit präparativ dargestelltem, reinem Azoxyester hervor. Man sieht hier, wie bei den entsprechenden *m*-Verbindungen, dass der Azoester leichter flüchtig ist, wie der Azoxyester.

Die bei 135° schmelzende Kristallisation wurde mehrmals umkristallisiert, wodurch der Schmelzpunkt auf 141—143° stieg (der reine *p*-Azoester schmilzt bei 143°). Durch Destillation bei 0·05 mm Druck und 160—180° (Luftbad) ergab sich ein scharf bei 142·5° schmelzendes Produkt. Demnach besteht das Reduktionsprodukt der *p*-Nitrobenzoesäure aus einem Gemisch von *p*-Azobenzoesäure und *p*-Azoxybenzoesäure, worin die erstere Verbindung vorherrscht.

Bei der Titration des noch vorhandenen Zinns in den reaktionskinetischen Versuchen mit *p*-Nitrobenzoesäure trat eine Erscheinung auf, die auch bei einigen andern Nitroverbindungen beobachtet wurde, nämlich das sogen. Nachbläuen. Wurde nämlich die schwach alkalische Reaktionsmischung eines Reduktionsversuchs mit einer Mischung von überschüssigem Jod und Salzsäure versetzt, und wurde der Jodüberschuss dann mit Thiosulfat entfernt, so trat mitunter nach einigen Minuten eine neuerliche Blaufärbung von Jodstärke, freiwerdendes Jod andeutend, auf. Wurde neuerdings durch Thiosulfat entfärbt, so kam nach einiger Zeit wiederum Blaufärbung, und dies wiederholte sich, immer schwächer werdend, mehrmals. Diese Erscheinung deutete darauf hin, dass bei der Reduktion mit alkalischer Zinnlösung eine Hydroxylaminverbindung entsteht, die bei dem Versetzen mit Jod und Salzsäure eine Nitrosoverbindung gibt. Nun scheint der Prozess:

$$R.NHOH + J_2 = R.NO + 2HJ$$

kein vollständig verlaufender zu sein. Wird das Jod durch Thiosulfat weggenommen, so muss, um das gestörte Gleichgewicht wieder herzustellen, Jod frei werden, wodurch anderseits die Konzentration des Nitrosokörpers zurückgeht. Durch fortwährende Wegschaffung des Jods lässt sich schliesslich die Konzentration des Nitrosokörpers auf ein Minimum reduzieren, und man korrigiert auf diese Weise den analytischen Fehler, der durch einen grössern Jodverbrauch, als dem Zinnoxydul entspricht, hervorgerufen wird. Darum wurde auch bei den reaktionskinetischen Mischungen ein Jodüberschuss möglichst vermieden, was sich durch mehrfaches Ausprobieren durch Vorversuche bewirken liess.

Die Fähigkeit einer Nitrosoverbindung, aus Jodwasserstoffsäure Jod

auszuscheiden, liess sich an der *p*- und an der *o*-Nitrosobenzoesäure leicht nachweisen. Wurden diese Säuren mit Jodkaliumstärkelösung und Salzsäure versetzt, so trat schnell Blaufärbung ein. Zusatz von Thiosulfat entfernt diese, doch kehrte die Färbung zurück, und dies liess sich unter immer erneutem Verbrauch von Thiosulfat durch mehrere Tage fortsetzen. Anderseits lässt sich *p*- und *m*-Hydroxylaminobenzoesäure durch Jodlösung zu den grünen Nitrosoverbindungen oxydieren. In schwach essigsaurer Lösung lässt sich eine erhebliche Menge Jod zufügen, schliesslich tritt Ausscheidung von Azoxyverbindungen ein.

Durch die eben besprochenen Versuche ist es in Übereinstimmung mit den bei der Reduktion der *m*-Nitrobenzoesäure hervorgehobenen Erscheinungen wahrscheinlich geworden, dass auch bei andern Nitrobenzoesäuren, wie der *o*-Verbindung, zunächst ein Hydroxylaminoderivat entsteht. Da wir nun als die fassbaren Reduktionsprodukte Azo- und Azoxyderivate erhielten, so war es nicht ausgeschlossen, dass diese sekundär über die Hydroxylaminoverbindung durch den Einfluss des Alkalis gebildet werden. Wir haben darum *p*-Hydroxylaminobenzoesäure mit Alkali verschiedener Konzentration behandelt und die Einwirkungsprodukte durch Überführung in die Äthylester identifiziert.

10 g *p*-nitrobenzoesaures Natrium wurden in 100 ccm Wasser gelöst, dann wurden 10 g Zinkstaub und sukzessive 24 g Eisessig mit etwas Wasser verdünnt zugefügt. Nach dem Filtrieren wurde auf 250 ccm verdünnt. Die eine Hälfte der Mischung (Probe A.) wurde in konzentrierte Natronlauge eingegossen, so dass letztere im Gemische 4·5-norm. war. Die andere Hälfte wurde mit verdünntem Natron eben alkalisch gemacht (Probe B.). Während die erste Mischung nach sechs Tagen Stehen bei Zimmertemperatur nur noch ganz schwache Hydroxylaminreaktion gab, war die zweite nach dieser Zeit noch stark hydroxylaminhaltig. Nach drei Monaten (nach den Ferien) war in beiden Proben kein Hydroxylamin mehr nachweisbar.

Die Verarbeitung erfolgte dann so, dass mit Salzsäure ausgefällt und die ausgeschiedenen Säuren über das Silbersalz in die Äthylester übergeführt wurden.

Der aus Probe A. erhaltene Äthylester war gelb mit einem Stich ins Rötliche. Einmal aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt er scharf bei 115°. Nach der Tabelle von de Kock würde dies einem Gehalte von ca. 30 Mol.-% Azokörper entsprechen.

Der Ester aus Probe B. war weissgelb, aus Alkohol wurden Kristalle erhalten, die bei 114·5° zu einer trüben Flüssigkeit schmolzen, die bei 120° klar wurde. Die zweite Fraktion der Kristallisation verhält

sich ähnlich. Nach de Kocks Tabelle würde ein derartiges Produkt wenig über 2 Mol.-% Azoverbindung enthalten, die Hauptmasse ist Azoxyverbindung.

Während also unter den Reduktionsprodukten der *p*-Nitrobenzoesäure die Azoverbindungen dominieren, sind bei den Umlagerungsprodukten der *p*-Hydroxylaminobenzoesäure die Azoxyverbindungen vorherrschend, und gerade bei schwach alkalischen Lösungen, wo die Verhältnisse denjenigen bei der Reduktion am ähnlichsten sind, treten sie beinahe allein auf. Die Entstehung von Azoverbindungen bei der Reduktion kann daher wenigstens der Hauptmasse nach nicht über die Hydroxylaminverbindung erfolgen. Über das Reduktionsschema soll später noch eingehender gesprochen werden.

Die drei Nitrobenzolsulfosäuren.

m-Nitrobenzolsulfosäure soll nach Kongy[1]) bei der elektrolytischen Reduktion in alkalischer Lösung quantitativ in *m*-Azobenzolsulfosäure übergehen. Bei der Reduktion mit alkalischer Zinnlösung entstehen gelbgefärbte Verbindungen, also jedenfalls Azo-, vielleicht auch Azoxyverbindungen, daneben aber bestimmt auch *m*-Hydroxylaminobenzolsulfosäure, denn die Lösungen zeigen nach dem Behandeln mit Jod-Jodkalium und Salzsäure die oben besprochene Erscheinung des „Nachbläuens“ in sehr hohem Masse. Dass bei der Reduktion zwei Mol. Zinnhydroxydul auf ein Mol. Nitrokörper reagieren, geht aus der Übereinstimmung der unter dieser Annahme berechneten Geschwindigkeitskonstanten (s. Reaktionskinetischer Abschnitt) hervor. Einige Versuche mit der aus der *m*-Nitrobenzolsulfosäure durch Behandlung des Kaliumsalzes mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnenen *m*-Hydroxylaminobenzolsulfosäure ergaben, dass diese leicht mit Jod reagiert, und dass sie beim Stehen mit Salzsäure umgelagert wird.

o-Nitrobenzolsulfosäure, nach dem von Wohlfahrt[2]) ausgearbeiteten Verfahren von Blanksma aus *o*-Chlornitrobenzol dargestellt, soll bei der elektrolytischen Reduktion nach Wohlfarth hauptsächlich *o*-Aminobenzolsulfosäure liefern, was wir auch bestätigen konnten[3]).

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 1900—1901, 141.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **66**, 551.

[3]) Die Angabe von Wohlfahrt, dass bei der Einwirkung von Zinkstaub auf die wässerige Lösung eines *o*-Nitrobenzolsulfosäuresalzes in der Wärme *o*-Aminobenzolsulfosäure entsteht, ist richtig. Anfänglich ist aber offenbar die *o*-Hydroxylaminobenzolsulfosäure vorhanden, da die Lösung stark reduzierende Eigenschaften besitzt. Bei längerm Erwärmen verschwinden dieselben.

Bei der Reduktion mit alkalischer Zinnlösung wurde aber eine gelb gefärbte Lösung erhalten, und es waren scharf nur zwei Mol. Zinnhydroxydul auf ein Mol. Nitrokörper verbraucht worden, wie die folgenden bei 25° ausgeführten Versuche zeigen.

50 ccm einer 0·005-norm. Lösung des Kaliumsalzes verbrauchten in 45 Minuten eine 9·97 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod entsprechende Menge Zinnlösung.

100 ccm derselben Normalität brauchten in 60 Minuten eine 19·68 $^1/_{10}$-norm. Jod entsprechende Zinnmenge.

Das Molekülverhältnis ist im ersten Fall 0·005:0·00997, im zweiten 0·005:0·00984, also so genau wie möglich 1:2.

p-Nitrobenzolsulfosäure, gleichfalls nach Blanksma-Wohlfahrt aus *p*-Chlornitrobenzol bereitet, gibt bei der elektrolytischen Reduktion *p*-Azobenzolsulfosäure. Bei der Reduktion mit alkalischer Zinnlösung tritt zunächst Gelbfärbung ein; ist aber ein Zinnüberschuss vorhanden, so geht die Reduktion, wenn auch langsamer, unter Abblassen zur Hydrazoverbindung weiter, wie die folgenden bei 25° ausgeführten Versuche zeigen:

Tabelle 189.

t in Minuten	c_{NO_2}	Verbrauchtes alkalisches Zinn in ccm $^1/_{10}$-n. Jod	Berechn. Mole Zinn auf ein Mol NO_2
25	0·0050	11·45	2·29
45	0·00333	7·76	2·33
75	0·0050	11·74	2·35
85	0·00333	7·74	2·32
300	0·0050	12·36	2·47

Das zum Schluss ganz farblose Reaktionsgemenge färbt sich bei längerm Stehen an der Luft durch Oxydation wieder gelb. Es ist auffällig, dass die *p*-Nitroverbindung auch hier so leicht in die Hydrazoverbindung übergeht. Bei den drei Nitrobenzoesäuren war gleichfalls bei der Paraverbindung diese Tendenz vorhanden. Kurz sei noch erwähnt, dass bei der Reduktion des *p*-nitrobenzolsulfosauren Kaliums mit Zinkstaub und Essigsäure eine stark reduzierende Lösung (*p*-Hydroxylaminoverbindung) erhalten wird, die sich mit Alkalien gelb färbt, und die sich durch Oxydationsmittel leicht in eine grüngefärbte Nitrosoverbindung überführen lässt.

Die *p*-Nitrophenolsulfosäure, $C_6H_3\overset{1}{OH}\overset{2}{SO_3H}\overset{4}{NO_2}$, gibt mit alkalischem Zinn eine gelbe Lösung. Bei der Titration mit Jod trat die Erscheinung des „Nachbläuens“ besonders stark hervor. Dies hängt

offenbar mit der Bildung eines Hydroxylaminderivats zusammen, das wegen der besetzten Parastellung gegen Salzsäure unempfindlicher ist, als das entsprechende nichtmethylierte Derivat.

m-Nitrophenol und *m*-Nitranilin.

m-Nitrophenol soll bei der elektrolytischen Reduktion in mittelmässiger Ausbeute[1]) *m*-Azophenol geben. Bei der Reduktion mit alkalischem Zinn tritt eine Dunkelrotfärbung ein, die auf Azo-, resp. Azoxyverbindungen deutet. Es scheint auch eine Hydroxylaminoverbindung zu entstehen. Eine nähere Untersuchung unterblieb, da sich die Geschwindigkeitsmessung der Reaktion infolge der Eigenschaften der Reaktionsprodukte nicht genau ausführen liess.

m-Nitranilin, das bei der elektrolytischen Reduktion *m*-Azoanilin ergeben soll, verbraucht bei der Reduktion mit alkalischer Zinnlösung zwei Mol. Zinnhydroxydul auf ein Mol. Nitrokörper, wie aus folgendem, bei 25° ausgeführtem Versuche hervorgeht: 0·0025-norm. Lösung des Nitrokörpers, 0·00742-norm. Zinnlösung. 100 ccm entsprechen 29·66 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod. Verbrauch nach 9 Minuten 19·93, nach 15 Minuten 19·92 ccm; nach 25 Minuten 19·93 ccm, nach 35 Minuten 19·96 ccm. Folglich verbraucht im Mittel eine Zinnmenge entsprechend 9·73 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod oder auf ein Mol. Nitrokörper 1·946 Mol. Zinnhydroxydul.

Das Reaktionsprodukt, wie es sich aus den angewandten verdünnten Lösungen ausschied, waren orangegelbe kleine Kristalle. Sie wurden abgepresst und begannen in diesem Zustand bei 130° zu schmelzen, bei ca. 140° war die ganze Masse geschmolzen. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz der Körper scharf bei 145°. Dieser Schmelzpunkt deutet nach Nölting und Fourneaux[2]) auf ein Gemenge von *m*-Azoanilin (Schmelzp. 154—156°) und *m*-Azoxyanilin (Schmelzp. 150°). Die Verhältnisse liegen hier also ähnlich, wie bei *m*- und *p*-Nitrobenzoesäure. Übrigens haben wir auch auf elektrolytischem Wege direkt niemals reines *m*-Azoanilin erhalten können[3]). Bei der Reduktion einer wässerigen Lösung von *m*-Nitranilin mit Zinkstaub und Essigsäure wurde ein an seinen reduzierenden Wirkungen als Hydroxylaminverbindung erkanntes Produkt gewonnen. Dieses gab bei längerm Stehen mit Natronlauge nahezu reines *m*-Azoxyanilin.

---

[1]) Klappert, Zeitschr. f. Elektrochemie 1902, 791.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2938 (1897).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie 1897—1898, 110.

III. Geschwindigkeitsmessungen.

Im zweiten Abschnitt ist ein Überblick über die Produkte gegeben, welche aus den Nitrokörpern unter dem Einfluss des von uns studierten Reduktionsmittels entstehen. Es war hierbei das Hauptgewicht darauf gelegt, festzustellen, wieviel Mole des alkalischen Zinnoxyduls auf ein Mol Nitrokörper einwirken, denn dies ist bei der reaktionskinetischen Behandlung der Prozesse unumgänglich notwendig zu wissen. Die genaue Erforschung der einzelnen Reaktionsprodukte sämtlicher untersuchten Stoffe ist nicht in allen Fällen unbedingt notwendig, denn, wie weiter unten gezeigt werden wird, ist es stets die erste Phase der Reduktion allein, deren Geschwindigkeit gemessen wird. Diese Geschwindigkeitsmessungen sollen in diesem Abschnitt behandelt werden.

Was zunächst die Zinnlösungen anbelangt, die wir zu diesen Versuchen benutzten, so waren sie, wie folgt bereitet: Chemisch reines Zinn, „Kahlbaum", wurde in granuliertem Zustande mit konzentrierter Salzsäure in der Wärme bis auf einen geringen Rest gelöst. Der Kolben war durch ein im Wasser tauchendes U-förmig gebogenes Rohr, das mittels eines Kautschukpfropfens aufgesetzt war, von der äussern Luft abgeschlossen, wodurch die Auflösung in einer Wasserstoffatmosphäre erfolgte. Nach dem Abkühlen der Lösung auf Eis wurde dieselbe in einer Leuchtgasatmosphäre in eine abgekühlte, etwa sechs Mole Natron auf ein Atom zinnhaltende Lauge langsam eingegossen, wobei auf Bewahrung der niedern Temperatur (0·5°) geachtet wurde. Der sich zuerst bildende weisse Niederschlag löst sich zum grössten teile in der Lauge auf. Nach ein bis zwei Tagen hatte sich der Rest des Niederschlags völlig klar abgesetzt, meist unter Dunkelfärbung, die Flüssigkeit wurde unter Abschluss der Luft mit Leuchtgas in die Vorratsflaschen abgehebert.

Die Geschwindigkeitsmessungen wurden nach zwei verschiedenen Versuchsanordnungen ausgeführt. Handelte es sich um die Messung grosser Reaktionsgeschwindigkeiten, wie z. B. bei den zuerst untersuchten Nitrobenzoesäuren, so wurden Einzelversuche ausgeführt. Mittels einer auf die Zinn-Vorratsflasche gesetzten Bürette, die durch Druckgas gefüllt werden konnte, wurde zunächst der Zinnoxydulgehalt der alkalischen Zinnlösung bestimmt, indem ein abgemessenes Quantum der Zinnlösung in eine Mischung eines bekannten Volumens $^1/_{10}$-norm. Jodlösung mit verdünnter Salzsäure einfliessen gelassen wurde. Durch Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung wurde der Zinnoxydulgehalt gefunden. Nun wurde mit Hilfe der oben erwähnten Bürette so viel

von der Lösung in dem von Leuchtgas durchströmten Messkolben (Fig. 2) mit ausgekochtem Wasser vermischt und zur Marke aufgefüllt, dass ein bestimmtes Volumen, z. B. 10 oder 20 ccm, die für einen Geschwindigkeitsversuch notwendige Quantität Zinn enthielt[1]). Die zur Überführung der Zinnlösung dienende Pipette war zugleich Ableitungsrohr für das indifferente Gas. In dem breithalsigen Reaktionskolben (Fig. 3) war mittels Gummipfropfens neben den Gasleitungsröhren *L* ein kräftig wirkendes, gasdichtes Rührwerk *R*, sowie das Trichterrohr *T*, das durch

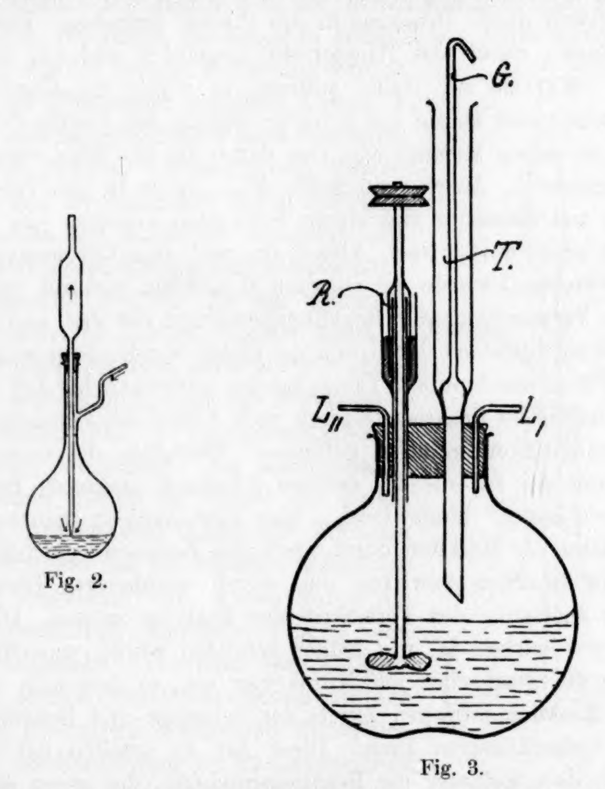


Fig. 2.

Fig. 3.

einen geschliffenen Glasstab *G* geschlossen war, eingesetzt. Sowohl der Kolben (Fig. 3) als auch das Reaktionsgefäss standen in einem grossen, auf 25° angeheizten Wasserbadthermostaten, in dem sich auch die übri-

[1]) Es wurde besonders geprüft, inwieweit der Zinntiter sich in einem solchen Gefäss während des Arbeitens konstant hält. Nach 24 Stunden, während welcher Zeit verschiedene Proben entnommen wurden, war der Titer noch gänzlich unverändert. Trotzdem wurden während der Versuchsreihen stets Kontrollproben entnommen.

gen Vorratsflaschen mit Nitrolösungen, ausgekochtem Wasser usw. befanden, und zwar waren alle Flaschen stets mit Leuchtgas gefüllt. Sollte ein Versuch angestellt werden, so wurden in den Reaktionskolben mittels Pipetten so viel von den Nitrolösungen, dem Verdünnungswasser und event. Zusätzen hineingebracht, dass durch die zuzusetzende Zinnlösung das Totalvolumen auf die gewünschte Zahl ccm gebracht wurde. Nun wurde bei offenem Trichterrohr, und während ein Gasstrom durch den Apparat ging, und das Rührwerk in Tätigkeit war, aus dem Zinnkolben die Flüssigkeit durch Druckgas in die Pipette getrieben. Diese wurde herausgezogen, durch das Trichterrohr eingeführt und nun ausfliessen gelassen. War sie zur Hälfte entleert, so wurde ein Chronoskop in Gang gesetzt, dann wurde der Trichter mittels des Ventils G geschlossen und im selben Moment dem Gas durch das bis dahin verschlossene Gasleitungsrohr L_2 Ausweg geschafft. Nun wurde in den Trichter eine Mischung von Salzsäure und einem bekannten Volumen von $^1/_{10}$-norm. Jodlösung eingeführt. Nach Ablauf der auf dem Chronoskop abgelesenen Versuchszeit wurde der Glasstab G gelüftet, wodurch eine augenblickliche Vermischung der Reaktionsflüssigkeit mit Jod und Salzsäure und damit ein Stillstand der Reduktion erzielt wurde. Nun wurde durch Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat das unverbrauchte Jod gemessen und hieraus die im Reaktionsgemisch nach Ablauf der Versuchszeit noch vorhandene Zinnkonzentration gefunden. Bezüglich des zuzusetzenden Jodquantums sei auf die im zweiten Abschnitt gemachte Bemerkung über „Nachbläuung" hingewiesen. Man kann auch in manchen Fällen den Stillstand der Reaktion durch einfaches Zusetzen von Salzsäure bis zur sauern Reaktion bewirken und durch nachheriges Titrieren des Zinns mit Jodlösung den Fortschritt der Reaktion messen. Die sauern Zinnlösungen wirken ja, wie früher gefunden wurde, unendlich langsamer als die alkalischen auf Nitrokörper ein, so dass man den Fortgang der Reaktion zwischen Zusatz der Salzsäure und Beendigung der Titration vernachlässigen kann. Diese Art zu arbeiten hat aber den Übelstand, dass mitunter die Reaktionsprodukte, die gegen alkalisches Zinn wenig empfänglich sind, gerade mit sauren Zinnlösungen schnell reagieren.

Ausser der eben beschriebenen Methode der Geschwindigkeitsmessung, die namentlich bei unsern ersten Versuchen benutzt wurde, machten wir noch von einer zweiten Gebrauch, die besonders bei geringern Geschwindigkeiten angebracht war. Bei dieser Methode wurde eine Reaktionsmischung in grösserm Quantum hergestellt, woraus nach bestimmten Zeiten Proben für die Analyse herauspipettiert wurden. Auf

einem passend gewählten Kolben *k* (Fig. 4), der in einem Wasserbadthermostaten von 25° angebracht war, war mittels Kautschukstopfens ein Dreiwegrohr *d*—*r* aufgesetzt, welches zur Wasserstoffzuleitung (von *r* her) diente und zugleich der Pipette durch den Gummiring *g* gasdichte Führung gab. Der Wasserstoff erfüllte den Kolben von oben nach unten und entwich durch die Pipette. Sollte eine Probe genommen werden, so wurde die Pipette unter das Flüssigkeitsniveau gedrückt und so gefüllt. Die Herstellung der Reaktionsmischungen geschah in einer Weise, die durch das folgende Beispiel am deutlichsten erläutert wird: 34·3 ccm der vorigen Zinnlösung wurden in dem mit Wasserstoff gefüllten Kolben *k* mit 190·7 ccm ausgekochtem Wasser vermischt. Von diesen 225 ccm wurden 25 ccm herauspipettiert und der Zinngehalt durch Ansäuern und Titrieren mit Jodlösung bestimmt. Es waren 14·65 ccm Jodlösung nötig entsprechend einer Normalität 0·0293. Zu den restierenden 200 ccm im Kolben wurden durch *g* mittels Pipette 200 ccm einer auf 25° angewärmten 0·02-norm. Lösung des Nitrokörpers (im speziellen Fall *o*-Nitrophenolnatrium, Tabelle 160) eingeführt. Als Anfangspunkt der Reaktion diente das Mittel der Zeiten zwischen Anfang und Ende des Fliessens des Nitrokörpers aus der Pipette. Sobald die Substanz eingeführt war, wurde auf *g* die zum Probenehmen dienende Pipette von 50 ccm aufgesetzt. Während des Mischens und des ganzen Reaktionsverlaufes strömte beständig gereinigter Wasserstoff durch den Apparat. Die Berechnung der Konzentrationen in der Mischung geschieht in folgender einfachen Weise: Die Zinnlösung vor dem Zusatz des Nitrokörpers war 0·0293-norm. Da das Volumen verdoppelt wurde, geht die Konzentration auf die Hälfte, also 0·01465 zurück. Ebenso ist die Konzentration des Nitrokörpers von 0·02 auf 0·01 gefallen. Die 50 ccm, die bei jeder Probe entnommen werden, entsprechen wieder dem Anfangswert 14·65 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod als Anfangswert. Da bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten statt des Verhältnisses der Konzentrationen das der ccm Jodlösung genommen wird, so ist auch

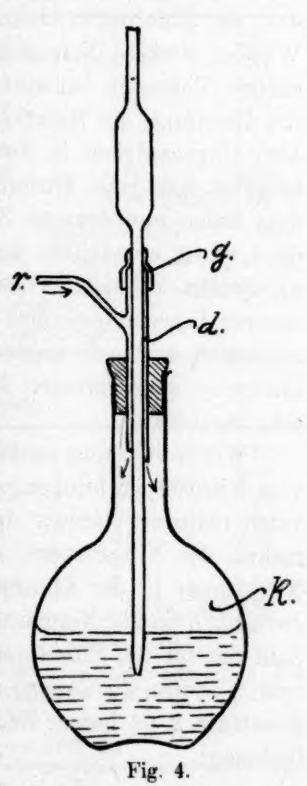


Fig. 4.

die Anzahl ccm Jodlösung zu berechnen, die dem Nitrokörper entspricht. Da in dem speziellen Fall drei Mol. Zinn auf ein Mol. Nitrokörper reagieren, so entsprechen 50 ccm einer 0·01-norm. Lösung, 30 ccm $^1/_{10}$-norm Jodlösung. Die herauspipettierten Proben wurden in verdünnte Salzsäure einfliessen gelassen und dann mit Jod titriert. Als Zeit der Probenahme wurde das Mittel zwischen Beginn und Ende des Ausfliessens genommen. Der Gehalt an freiem Natron in den Reduktionsmischungen wurde, wenn sonst kein Zufluss erfolgte, einfach durch Titration der ursprünglichen Zinnlösung mit $^1/_{10}$-norm. Salzsäure und Subtraktion des als Zinnhydroxydulmononatrium vorhandenen Natrons ermittelt. Wurden stärkere Natronkonzentrationen gebraucht, so wurden entsprechende Volumina bekannter Natronlösungen an Stelle von Wasser bei der Bereitung der Reaktionsmischungen benutzt. Hier sei übrigens auf eine Ungenauigkeit in den Natrongehalten hingewiesen, welche davon herrührt, dass beim Titrieren des Natrons in den Vorratslösungen ausser dem freien und dem an Zinnoxyd gebundenen Natron mittitriert wird, denn es ist unmöglich, den Lösungsvorrat längere Zeit hindurch ganz unoxydiert zu halten. Das an Zinnoxyd gebundene Natron wird bei unserer Berechnungsweise dem freien zugezählt, so dass dessen Konzentration zu hoch angenommen wird. Da aber kleine Natronzusätze nur einen sehr geringen Einfluss ausüben, so fällt dieser Fehler nicht sehr ins Gewicht.

Wir wollen nun zunächst die Geschwindigkeitsmessungen über jene vier Nitrokörper bringen, die mit drei Mol. Zinnoxydul zu Aminoderivaten reduziert werden. In den folgenden Tabellen bedeutet a die Normalität des Nitrokörpers, die danebenstehende Zahl von ccm die dem Nitrokörper in der Einzelprobe (z. B. 50 ccm) anfänglich entsprechende Jodzahl. b ist die Normalität des alkalischen Zinns, die danebenstehende Zahl die für die Einzelprobe vor Beginn der Reaktion verbrauchte Zahl ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung. c ist die Normalität des freien Natrons. Die Konstante k ist immer nach den Gleichungen für die Reaktion zweiter Ordnung:

$$k = \frac{1}{t}\,\frac{x}{(a-x)a} \quad \text{und:} \quad k = \frac{1}{t(a-b)}\left[\ln\frac{a-x}{b-x} - \ln\frac{a}{b}\right]$$

berechnet. Bei der Einsetzung der Normalitäten in diese Gleichungen ist zu berücksichtigen, dass hier drei Zinnoxydul mit einem Nitrokörper reagieren, mithin ist die Konzentration des Zinns durch drei zu dividieren. Bei andern Substanzen, bei welchen zwei Zinn reagieren (t, die Zeit, ist hier immer in Minuten gerechnet, Versuchstemperatur 25°), ist die Zinnormalität durch zwei zu teilen. Über die Wahl der Reakti-

onsgleichung, den Einfluss der Konzentration des Zinnhydroxyduls und des Natrons siehe den theoretischen Teil IV.

a. p-Nitrophenolnatrium.

Tabelle 133.

a = 0·005 = 15 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·01576 = 15·76 „ $^1/_{10}$-n. „
c = 0·0916
Proben = 50 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
21·5	13·59	1·48
45·85	11·62	1·57
81	9·66	1·59
162	7·03	1·59
323·7	4·73	1·53
444	3·73	1·59

k im Mittel: 1·57

Tabelle 137.

a = 0·01 = 30 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·0156 = 15·60 „ $^1/_{10}$-n. „
c = 0·092
Proben = 50 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
15·4	12·53	1·51
23·9	11·05	1·57
38·4	9·05	1·62
56·9	7·10	1·66
76·9	5·65	1·71
105·9	4·14	1·66
179·9	2·06	1·65

k im Mittel: 1·63

Tabelle 140.

a = 0·01 = 30 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·01539 = 15·39 „ $^1/_{10}$-n. „
c = 0·116
Proben = 50 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
15	12·25	1·64
24	10·74	1·64
38	8·83	1·67
57	6·93	1·68
94	4·81	1·59
137	2·89	1·70
239	1·12	1·70

k im Mittel: 1·66

Tabelle 136.

a = 0·01 = 15 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·03148 = 15·74 „ $^1/_{10}$-n. „
c = 0·1842
Proben = 25 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
10·23	13·07	1·99
23	10·75	2·04
40·75	8·60	2·08
80·5	6·04	2·08
130·5	4·50	2·04
206·0	3·27	2·05
405·0	2·17	1·85

k im Mittel: 2·02

Tabelle 138.

a = 0·005 = 15 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·03111 = 31·12 „ $^1/_{10}$-n. „
c = 0·187
Proben = 50 ccm

in Minuten t	$b-x$	k
10	28·78	1·71
24	25·73	1·97
38	23·76	1·99
55·5	21·77	2·08
76	20·40	2·04
107·5	19·15	1·93
171	17·78	1·82

k im Mittel: 1·93

Tabelle 139.

a = 0·02 = 15 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·06324 = 15·81 „ $^1/_{10}$-n. „
c = 0·368
Proben = 12·5 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
5·15	11·69	3·45
9·04	10·04	3·23
12·56	8·36	3·65
19·8	6·74	3·52
23·4	5·99	3·67
30·4	5·05	3·72
49·0	3·71	3·66

k im Mittel: 3·56

Tabelle 141.

a = 0·01 = 15 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·02799 = 14·90 „ $^1/_{10}$-n. „
c = 0·972
Proben = 25 ccm

t in Minuten	$b - x$	k
5	13·03	[2·88]
9	11·61	3·25
13	10·42	3·38
19	9·16	3·36
30	7·36	3·46
56	5·15	3·42
110	3·27	3·26

k im Mittel: 3·36

Tabelle 142.

a = 0·01 = 15 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·02938 = 14·69 „ $^1/_{10}$-n „
c = 1·143
Proben = 25 ccm

t in Minuten	$b - x$	k
4·5	12·80	[3·28]
8·5	11·07	3·82
17·5	8·50	4·13
31·05	6·30	4·22
42	5·25	4·20
60	4·13	4·13
130	3·87	3·87

k im Mittel: 4·09

Tabelle 234.

a = 0·01 = 15 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·06278 = 31·39 „ $^1/_{10}$-n. „
c = 1·71
Proben = 25 ccm

t in Minuten	$b - x$	k
2	28·89	[4·55]
5	25·53	5·28
10	22·24	5·46
15	20·52	5·27
20	19·33	5·24
26	18·66	4·81
34	17·97	[4·49]

k im Mittel: 5·21

Tabelle 145.

a = 0·009 = 13·50 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·02924 = 14·62 „ $^1/_{10}$-n. „
c = 1·94
Proben = 25 ccm

t in Minuten	$b - x$	k
6	11·76	[4·55]
10·12	9·73	5·63
19·5	7·29	5·96
34	5·42	5·98
53·3	4·18	5·84
93·5	3·03	5·47

k im Mittel 5·78

Tabelle 181.

a = 0·005 = 15 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·01575 = 15·75 „ $^1/_{10}$-n. „
c = 2·10
Proben = 50 ccm

t in Minuten	$b - x$	k
9·23	12·38	[5·94]
16·23	10·44	6·35
25·33	8·61	6·68
36·98	7·23	6·57
55·48	5·64	6·77
101·6	3·76	6·83

k im Mittel: 6·64

Tabelle 184.

a = 0·005 = 15 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·0163 = 16·30 „ $^1/_{10}$-n. „
c = 2·31
Proben = 50 ccm

t in Minuten	$b - x$	k
4·05	14·56	[5·94]
8	12·96	6·53
15	10·81	6·93
24	8·78	7·41
38	7·18	7·08
64	5·42	6·89
120	3·75	[6·23]

k im Mittel: 6·97

Tabelle 185.

$a = 0.01 = 15$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.02908 = 14.54$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 2.39$
Proben = 25 ccm

t in Minuten	$b - x$	k
4	11·18	[7·47]
8	8·90	7·85
14·25	6·74	7·96
26	4·64	7·92
38	3·57	7·73
50	2·86	7·70
73	2·12	[7·38]

k im Mittel: 7·83

Tabelle 143.

$a = 0.01 = 15$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.02954 = 14.77$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 2.44$
Proben = 25 ccm

t in Minuten	$b - x$	k
4·03	11·10	8·22
8·53	8·59	8·42
14·0	6·67	8·61
21·25	5·17	8·63
30·75	4·00	8·60
45·0	2·94	8·69
72·0	1·94	8·75

k im Mittel: 8·55

Tabelle 179.

$a = 0.01 = 15$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.03 = 15$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0.159$
$NaCl = 0.697$-n.
Proben = 25 ccm

t in Minuten	$b - x$	k
3·05	14·00	2·38
7	12·90	2·33
17	10·64	2·41
30	8·68	2·42
47	7·05	2·40
67	5·78	2·38
98	4·51	2·38

k im Mittel: 2·39

Tabelle 178.

$a = 0.01 = 15$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.02679 = 13.40$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0.139$
$NaCl = 1.20$-n.
Proben = 25 ccm

t in Minuten	$b - x$	k
3	12·37	[2·19]
8	11·24	2·37
17	9·24	2·63
30·1	7·36	2·61
47	5·80	2·61
76	4·16	2·62
114	2·97	2·62

k im Mittel: 2·58

o-Nitrophenolnatrium.

Tabelle 170.

$a = 0.0025 = 7.50$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.01175 = 11.75$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0.0606$
Proben = 50 ccm

t in Minuten	$b - x$	k
8·5	10·54	5·58
20·1	9·31	5·64
31·0	8·44	5·72
41·5	7·76	5·86
52·3	7·24	5·88
91	6·94	5·65

k im Mittel: 5·72

Tabelle 171.

$a = 0.005 = 30$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.005991 = 11.98$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0.031$
Proben = 100 ccm

t in Minuten	$b - x$	k
4·53	10·47	6·11
10	9·04	5·94
18	7·48	5·78
26·25	6·17	5·70
39	4·67	5·66
51	3·67	5·61
73·1	2·35	5·66

k im Mittel: 5·78

Tabelle 160.

$a = 0.01 = 30$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.014646 = 14.65$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0.056$
Proben = 50 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
3·0	12·48	5·55
11·5	8·11	5·87
16·0	6·63	5·88
21	5·39	5·86
27·8	4·07	5·94
34	3·21	5·96
41	2·50	5·95
	k im Mittel:	5·89

Tabelle 161.

$a = 0.01 = 30$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.01365 = 13.65$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0.0044$
Proben = 50 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
2·97	11·61	[5·65]
7	9·31	5·93
12	7·19	6·10
19	5·19	6·14
24·25	4·07	6·25
31	3·08	6·27
36	2·53	6·23
	k im Mittel:	6·15

Tabelle 132.

$a = 0.005 = 15$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.01613 = 16.13$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0.0867$
Proben = 50 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
5·5	13·89	[5·82]
11	12·10	6·12
20·73	9·82	6·36
31·95	8·13	6·40
49·65	6·51	6·31
73	5·16	6·25
119·1	3·82	6·20
	k im Mittel:	6·27

Tabelle 131.

$a = 0.01 = 30$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.01604 = 16.04$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0.866$
Proben = 50 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
4·1	12·52	6·45
8·97	9·58	6·54
13·98	7·44	6·60
22·42	5·11	6·62
28·97	3·87	6·70
34·47	2·92	6·62
78	0·84	[6·18]
	k im Mittel:	6·61

Tabelle 159.

$a = 0.01 = 30$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.03 = 15$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0.115$
Proben = 25 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
3·0	12·54	[6·54]
7·5	9·91	6·85
12	8·21	6·89
17	6·87	6·96
23	5·78	6·76
41	4·99	6·75
54·5	3·21	6·74
	k im Mittel:	6·82

Tabelle 158.

$a = 0.005 = 7.50$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.03652 = 18.26$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0.139$
Proben = 25 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
3·0	16·74	[6·42]
6·72	15·20	7·02
12	13·90	6·95
17	13·05	6·97
28	12·04	6·73
	k im Mittel:	6·92

Tabelle 216.

$a = 0.01 \quad = 15$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.02799 = 14.90$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0.187$
Proben = 25 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
2·65	12·47	7·39
6·5	10·08	7·34
10·63	8·25	7·56
15·9	6·76	7·50
22·3	5·57	7·43
34·7	4·21	7·24
55·6	2·94	7·18

k im Mittel: 7·38

Tabelle 130.

$a = 0.01 \quad = 15$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.0323 = 16.15$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0.183$
Proben = 25 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
4·17	12·20	7·83
9·7	9·17	8·05
15·45	7·42	7·94
24·63	5·71	7·96
34·2	4·75	7·72
49·4	3·76	7·66
64	3·22	7·47

k im Mittel: 7·80

Tabelle 231.

$a = 0.01 \quad = 15$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.03014 = 15.07$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0.485$
Proben = 50 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
3	12·03	8·21
6·5	9·59	8·55
12	7·27	8·86
20	5·42	8·83
29	4·33	8·49
47	3·12	8·10

k im Mittel: 8·51

Tabelle 230.

$a = 0.01 \quad = 15$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.03066 = 15.34$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0.617$
Proben = 25 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
3	11·94	9·25
6	9·67	9·82
10	7·72	9·96
16	6·02	9·83
22	4·99	9·68
32	3·92	9·4
46	3·09	9·01

k im Mittel: 9·57

Tabelle 217.

$a = 0.01 \quad = 15$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.02897 = 14.49$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0.758$
Proben = 25 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
2·72	11·44	9·73
4·8	9·73	10·09
8·05	7·91	10·16
13·63	6·00	10·11
23·55	4·20	9·96
36	3·09	9·67
55·05	2·16	9·45

k im Mittel: 9·88

Tabelle 232.

$a = 0.01 \quad = 15$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.03039 = 15.20$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 1.35$
Proben = 25 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
2·5	11·65	12·26
6	8·56	13·01
10	6·60	13·18
14	5·45	12·81
20	4·32	12·84
27·5	3·49	12·51
47·5	2·27	12·50

k im Mittel: 12·73

o-Nitranilin.

Mehrmals aus Wasser umkristallisiertes Präparat von Kahlbaum. Die Schwerlöslichkeit des Körpers in Wasser gestattete nicht, zu höhern Konzentrationen, als den hier angewandten, überzugehen.

Tabelle 114a.

$a = 0{\cdot}002529 = 15{\cdot}17$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}005151 = 10{\cdot}3$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0{\cdot}0787$
Proben = 100 ccm

t in Minuten	*b — x*	*k*
7·05	7·33	21·8
13·5	5·69	21·1
21·33	4·34	21·0
32·66	2·78	[23·5]
41·55	2·39	21·4

k im Mittel: 21·3

Tabelle 114c.

$a = 0{\cdot}002529 = 11{\cdot}38$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}007455 = 11{\cdot}18$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0{\cdot}0513$
Proben = 75 ccm

t in Minuten	*b — x*	*k*
4·4	9·16	20·94
10·96	7·14	20·92
24·9	4·85	20·82
34·9	4·00	20·35
58·9	2·70	20·81
124·5	1·42	20·69

k im Mittel: 20·76

Tabelle 153.

$a = 0{\cdot}002349 = 14{\cdot}10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}007083 = 14{\cdot}17$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0{\cdot}055$
Proben = 100 ccm

t in Minuten	*b — x*	*k*
5·1	11·28	19·6
12·12	8·82	19·75
20·0	7·14	19·53
37·0	5·05	19·38
57·6	3·41	18·70
120·5	2·15	18·45

k im Mittel: 19·2

Tabelle 114b.

$a = 0{\cdot}003372 = 15{\cdot}17$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}0062 = 9{\cdot}3$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0{\cdot}106$
Proben = 75 ccm

t in Minuten	*b — x*	*k*
3·92	6·87	[25·11]
8·58	5·33	22·64
14·5	3·93	22·45
18·5	3·26	22·54
22·6	2·73	22·36

k im Mittel: 22·5

Tabelle 156a.

$a = 0{\cdot}002336 = 14{\cdot}02$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}006753 = 13{\cdot}51$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0{\cdot}257$
Proben = 100 ccm

t in Minuten	*b — x*	*k*
3·5	11·46	21·83
7·0	10·04	21·01
13·5	8·10	20·91
22·0	6·56	20·23
34·0	5·00	20·78
46·0	4·16	20·10
70	2·93	20·74

k im Mittel: 20·8

Tabelle 157.

$a = 0{\cdot}002336 = 7{\cdot}01$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}01198 = 11{\cdot}98$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0{\cdot}249$
Proben = 50 ccm

t in Minuten	*b — x*	*k*
3	10·53	20·67
6	9·53	20·24
10	8·48	20·89
16	7·50	20·77
22	6·76	21·75
31	6·24	20·56
60	5·32	21·98

k im Mittel: 21·0

Tabelle 155.

$a = 0{\cdot}002349 = 14{\cdot}10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}006893 = 13{\cdot}79$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0{\cdot}418$
Proben = 100 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
5	10·72	24·41
10	8·70	24·77
17	6·90	24·80
26·5	5·25	25·80
42·25	3·85	25·36
61·25	2·88	25·41

k im Mittel: 25·1

Tabelle 123.

$a = 0{\cdot}0025 = 15$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}006194 = 12{\cdot}39$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0{\cdot}588$
Proben = 100 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
3·75	9·88	26·50
8·12	7·99	25·80
15·94	5·92	24·94
27·04	4·12	25·46
45·83	2·60	25·27

k im Mittel: 25·6

Tabelle 124 b.

$a = 0{\cdot}0025 = 15$ ccm $^1/_{10}$-norm. Jod
$b = 0{\cdot}00538 = 10{\cdot}76$ „ $^1/_{10}$-norm. „
$c = 1{\cdot}172$
Proben = 100 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
4·53	8·13	27·32
9·36	6·14	29·14
17·03	4·38	28·65
30·10	2·74	27·98
51·35	1·46	28·36

k im Mittel: 28·3

p-Nitranilin.

Aus Wasser umkristallisiertes Präparat von Kahlbaum.

Tabelle 117.

$a = 0{\cdot}0025 = 15$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}00547 = 10{\cdot}94$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0{\cdot}0386$
Proben = 100 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
11·95	7·60	14·08
26·4	5·47	13·60
49·6	3·63	12·88
74·6	2·43	13·40
108·4	1·58	13·23

k im Mittel: 13·44

Tabelle 118.

$a = 0{\cdot}0025 = 15$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}007945 = 15{\cdot}89$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0{\cdot}0556$
Proben = 100 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
2·85	14·22	[16·87]
11·32	11·41	14·15
20·25	9·29	14·56
33·85	7·42	14·02
56·2	5·64	13·74
94·5	3·99	13·83

k im Mittel: 14·06

Tabelle 122.

$a = 0.0025 = 15$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.006474 = 12.95$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0.424$
Proben = 100 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
6·55	10·28	15·58
12·32	8·65	15·60
22·05	6·79	15·50
42·26	4·51	15·75
70·95	2·94	15·75

k im Mittel: 15·64

Tabelle 121.

$a = 0.0025 = 15$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.004975 = 9.95$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0.864$
Proben = 100 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
3·9	8·14	21·9
10·1	6·08	22·8
19·7	4·12	23·5
31·1	2·90	23·6
45·15	1·85	23·8

k im Mittel: 23·1

m-Nitrophenolnatrium.

Mit dieser Verbindung kommen wir in die Reihe derjenigen Nitrokörper, die zwei Moleküle Zinnhydroxydul zur Reduktion benötigen. Wie schon im zweiten Abschnitt auseinandergesetzt ist, sind die Reduktionsprodukte schwer zu fassen, und die Titration mit Jod ist durch die Dunkelfärbung sehr erschwert und wird bei etwas vorgeschrittener Umsetzung fast unmöglich. Wir haben deshalb nur eine einzige Reihe zur Orientierung ausgeführt. Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie bei den übrigen Nitrophenolen und den beiden Nitranilinen.

Tabelle 135.

$a = 0.00667 = 10.68$
$b = 0.01407 = 11.26$
$c = 0.0807$
Proben = 40 ccm.

t in Minuten	$b-x$	x
2·05	8·03	35·1
6·30	4·39	41·4
9·07	3·51	41·1
13·02	2·43	48·9
15·02	2·50	41·7
19·48	1·94	47·1

k im Mittel ca. 40

m-Nitranilin.

Diese Base braucht gleichfalls zwei Moleküle Zinnhydroxydul. Die Untersuchung wurde hier nach beiden Methoden ausgeführt, sowohl Reihenversuche, wobei die Proben in Salzsäure eingetragen wurden, hierauf die Jodtitration, sowie auch mittels Einzelproben, wobei die

Reaktion durch Zusatz von Jodlösung und Salzsäure zum Stillstand gebracht wurde. Die Anwendung der zweiten Methode erfolgte darum, weil die Gefahr bestand, dass die entstandenen Azoverbindungen mit dem sauren Zinn weiterreagieren konnten. In der Tat bekommt man auch zu grosse Werte, wenn man nicht sofort mit Jod titriert. Bei den Einzelproben, die durch Jodzusatz zum Stillstand gebracht wurden, trat die Erscheinung des „Nachbläuens" ein, was auf Bildung eines Hydroxylaminoderivates deutet. Es wurde so lange das Jod mit Thiosulfat entfernt, bis kein Nachbläuen mehr stattfand.

Tabelle 115 b.

a = 0·0025 = 10 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·004965 = 9·93 „ $^1/_{10}$-n. „
c = 0·348
Proben = 100 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
2·15	5·78	133·4
4·8	3·67	140·1
7·6	2·57	135·9
10·45	2·08	167·3
14·75	1·47	152·8

k im Mittel: 149·5

Tabelle 116.

a = 0·00125 = 10 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·002397 = 9·59 „ $^1/_{10}$-n. „
c = 0·196
Proben = 200 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
3·72	5·61	150·2
9·38	3·44	146·7
15·23	2·32	149·7
22·52	1·70	153·0
28·52	1·33	154·4

k im Mittel: 150·8

Die folgenden Proben sind die oben erwähnten einzelnen Versuche, die mit einer Mischung von Jod und Salzsäure zum Stillstand gebracht wurden.

Tabelle 127.

a = 0·0025 = 10 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·0050 = 10 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
c =

t in Minuten	$b = x$	k
6	3·08	149·6
8	2·65	138·6
a = 0·00125 = 10 ccm $^1/_{10}$-n. Jod		
b = 0·0024175 = 9·67 ccm $^1/_{10}$-n. Jod		
5	4·75	163
5	5·03	146

Die Konstante wird für derartige Versuche mit schwachem Natrongehalt zu ca. 150 anzunehmen sein.

o-Nitrobenzoesaures Kalium.

Bei der o-Nitrobenzoesäure wurde das Kaliumsalz angewandt, weil dasselbe leichter rein und trocken erhalten werden kann, als das Natriumsalz. Die Versuche wurden alle als Einzelproben nach dem zuerst beschriebenen Verfahren ausgeführt. Zunächst seien die Versuche mit wenig Natron, das nur mit der Zinnlösung in die Mischung gelangte, mitgeteilt. Wie schon oben erwähnt, werden zwei Mole Zinnoxydul auf ein Mol Nitrokörper verbraucht. Dasselbe gilt auch für alle übrigen, noch zu besprechenden Nitrokörper.

Tabelle 54.

a = 0·00125 = 10 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·0025 = 10 „ $^1/_{10}$-n. „
c = 0·0161
Proben = 200 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
2	8·04	97·5
2	8·00	100·0
5	6·21	97·6
5	6·17	99·3
10	4·47	99·0
20	3·12	[88·2]

k im Mittel: 98·7

Tabelle 53.

a = 0·0025 = 10 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·005 = 10 „ $^1/_{10}$-n. „
c = 0·0322
Proben = 100 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
1	7·94	103·8
1	7·92	104
2	6·31	116·9
2	6·45	110·7
2	6·45	110·7
5	4·11	114·6
5	4·10	115·0
10	2·57	115·5
10	2·68	112·2

k im Mittel: 111·5

Tabelle 55.

a = 0·0025 = 20 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·0025 = 10 „ $^1/_{10}$-n. „
c = 0·0161
Proben = 200 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
1	7·97	95·8
2	6·33	101·8
2	6·40	99·0
5	3·79	95·6
5	3·75	96·9
10	1·92	90·4
10	1·77	96·3

k im Mittel: 96·5

Tabelle 57.

a = 0·00125 = 10 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·0025 = 10 „ $^1/_{10}$-n. „
c = 0·0329
Proben = 200 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
2	7·97	101·9
2	7·96	102·5
5	6·10	102·3
10	4·43	100·6
20	2·92	97·0

k im Mittel: 100·9

Der letzte Versuch zeigt deutlich den Einfluss einer Vergrösserung der Natronkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Darum wur-

Tabelle 56.

$a = 0.0025 = 20$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.0025 = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$c = 0.0329$
Proben $= 200$ ccm.

t in Minuten	$b-x$	k
1	7·87	101·4
2	6·28	104·6
5	3·50	104·6
10	1·75	96·8
		k im Mittel: 100·3
$c = 0.0505$		
2	6·06	112·5

den verschiedene Versuchsserien, um diese Beziehung festzulegen, angestellt. Es zeigte sich dabei, dass mit dem Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeiten die Bestimmungen recht unsicher wurden. Die Erscheinung des Nachbläuens trat in sehr störender Weise auf. Wir geben zwei Versuchsreihen; bei Reihe 112 wurde gleichzeitig Jod und Salzsäure zugesetzt, bei 237 erst Salzsäure, dann Jod. Die Versuche sind sämtlich nach zwei Minuten gewonnen.

Tabelle 112.

$a = 0.0025 = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod

c	b in ccm	$b-x$	k
0·0328	9·55	5·67	136·7
0·0532	10·0	6·00	133·0
0·333	10·13	4·84	214
0·554	8·88	3·88	240·6
0·554	8·88	3·97	231·6
1·056	8·94	3·49	289·8
1·056	9·03	3·42	304·4
1·356	10·02	3·52	368
1·356	10·02	3·53	367

Tabelle 237.

$a = 0.0025 = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod

c	b in ccm	$b-x$	k
0·0504	10·0	5·85	139
0·0504	10·0	5·02	138
0·525	10·0	4·55	243
0·524	10·0	4·56	243
1·000	9·76	3·75	304
1·000	9·76	3·77	311·8
1·285	9·76	3·25	391·4
1·285	9·76	3·27	387·8
2·04	9·67	2·29	612·5
2·04	9·67	2·30	609·3

Im folgenden kommen noch zwei vollständige Geschwindigkeitsreihen mit ca. 1-norm. Natron.

Tabelle 61.

$a = 0.0025 = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.0050 = 10$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 1.023$
Proben $= 100$ ccm

Tabelle 62.

$a = 0.00125 = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.0025 = 10$ „ $^1/_{10}$-n.
$c = 1.007$
Proben $= 200$ ccm

t in Minuten	$b-x$	k
1	5·64	309·2
1	5·63	310·0
2	4·21	275·1
4	2·72	267·2

k im Mittel: 290

t in Minuten	$b-x$	k
1	7·48	265·3
2	5·87	280·8
4	4·25	261·2
8	2·75	259·9

k im Mittel: 266

m-Nitrobenzoesaures Natrium.

Bei den ersten Versuchsreihen mit diesem Salz, die ganz im Anfang unserer Arbeit ausgeführt wurden, fehlt die Angabe der Natronkonzentration c. Die Reihen beziehen sich auf sehr natronarme Lösungen. Der Natrongehalt kann nur in der Normalität einiger weniger Hundertstel vorhanden sein.

Tabelle 16a.

$a = 0{\cdot}00125 = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}0025 = 10$ „ $^1/_{10}$-n. „
Proben = 200 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
1	8·60	130
2	7·69	119
4	6·10	127·3
6	5·13	126·5
8	4·25	135·0

k im Mittel: 127·6

Tabelle 44.

$a = 0{\cdot}0025 = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}0050 = 10$ „ $^1/_{10}$-n. „
Proben = 100 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
1	7·44	137·0
2	5·98	134·4
4	4·33	130·9
8	2·59	143·0

k im Mittel: 136·3

Tabelle 52.

$a = 0{\cdot}0025 = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}0050 = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
Proben = 100 ccm.

t	$b-x$	k
1	7·34	145
1	7·47	136
1	7·35	145
2	5·77	146·8
2	5·90	139·6
2	5·88	140·1
4	4·08	146·9
4	4·12	142·5
4	4·03	148·1
8	2·86	124·8
8	2·62	140·8
8	2·81	127·8
8	2·76	131·2
8	2·77	132

k im Mittel: 139

Diese Reihe wurde ausgeführt, um die Genauigkeit der Methode zu prüfen.

In den folgenden Reihen ist der Einfluss der Natronkonzentration studiert.

Tabelle 89.

a = 0·0025 = 10 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·00514 = 10·28 „ $^1/_{10}$-n. „
c = 0·022
Proben = 100 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
1	7·41	155·9
1	7·52	147·7
2	6·08	138·3
2	6·07	140·2
4	4·21	147·9
8	2·67	148·5

k im Mittel: 146·4

Tabelle 90a.

a = 0·005 = 20 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·00444 = 8·88 „ $^1/_{10}$-n. „
c = 0·02
Proben = 100 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
1	5·15	121·6
1	4·93	132·5
2	3·17	124·7
2	3·17	124·7

k im Mittel: 125·7

Tabelle 79a.

a = 0·00125 = 10 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·002478 = 9·91 „ $^1/_{10}$-n. „
c = 1·038
Proben = 200 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
1	7·81	215·9
1	7·80	217·9
2	6·33	227·2
2	6·22	236·5
4	4·53	236·9
4	4·53	236·9
8	3·05	223·6

k im Mittel: 227·8

Tabelle 80.

a = 0·0025 = 10 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·0050 = 10 „ $^1/_{10}$-n. ,
c = 1·047
Proben = 100 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
1	6·36	230·8
1	6·38	227·0
2	4·60	235·0

k im Mittel: 231

Tabelle 110.

a = 0·0025 = 10 ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

c	b in ccm	$b-x$	k
0·0532	10·0	5·74	148·8
0·0532	10·0	5·73	149·0
0·354	9·88	5·30	177·5
0·354	9·88	5·20	184·6
0·554	8·88	4·38	194·5
0·554	8·88	4·25	205·3
1·056	8·94	4·03	229·8
1·056	8·94	4·03	229·8
1·356	10·0	4·32	263·5
1·356	10·0	4·29	266·5

Die vorhergehende Tabelle enthält Versuche über die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Natronkonzentration. Alle Proben sind nach zwei Minuten genommen.

Nun noch einige Versuche über Reduktion des *m*-nitrobenzoesauren Kaliums mit Zinnhydroxydulkalium. Wie zu erwarten, macht die Natur des Alkalis keinen merklichen Unterschied aus. *c* bedeutet hier Konzentration des Kaliumhydroxyds.

Tabelle 86.

$a = 0.00125 = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.0025 = 10$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0.0180$
Proben = 200 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
1	8·47	144
2	7·36	143
2	7·31	146
4	5·59	158
4	5·62	156
6	4·68	150

k im Mittel: 149

Tabelle 87.

$a = 0.0025 = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0.00496 = 9.92$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0.0359$
Proben = 100 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
1	7·18	153·2
1	7·12	156·6
2	5·62	152·0
2	5·58	155·5
4	3·77	162·1
8	2·36	155·5

k im Mittel: 156

Der Einfluss der Kalikonzentration auf die Geschwindigkeit ist durch die folgende Reihe von 2′ Versuchen mit wechselndem Kaligehalt untersucht:

Tabelle 92.

$a = 0.0025 = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod

c	b in ccm	$b-x$	k
0·0641	10·29	5·74	160·2
0·231	10·29	5·68	164·2
0·231	10·29	5·50	176·2
0·556	10·29	5·34	187·7
0·566	10·29	5·39	184·2
0·810	10·29	5·15	202·3
0·810	10·29	5·10	206·1
1·031	10·13	4·76	231·0
1·031	10·13	4·71	226·7

Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration des Kalis erfolgt in gleicher Weise, wie bei Anwendung von Natron, wie aus einem Vergleich mit Tabelle 110 und besonders mit der weiter unten gegebenen graphischen Darstellung ersichtlich ist.

p-Nitrobenzoesaures Natrium.

Bei den Geschwindigkeitsmessungen an dieser Substanz machte sich, wie schon oben bemerkt, das „Nachbläuen“ besonders unangenehm bemerkbar. Um diesen Übelstand zu vermeiden, musste die Menge des zuzusetzenden Jods durch Vorversuche möglichst genau ausprobiert werden. Die relativ leichte Überführbarkeit der zugehörigen Azo- und Azoxyverbindungen in die Hydrazoverbindung gab sich daran zu erkennen, dass Versuche mit mehr als zwei Molen Zinnhydroxydul auf ein Mol Nitrokörper steigende Konstanten und schon nach relativ kurzer Zeit einen deutlich nachweisbaren Mehrverbrauch an Zinn aufwiesen.

Tabelle 47.

a = 0·0025 = 10 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·005 = 10 „ $^1/_{10}$-n. „
Proben = 100 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
1	6·29	236
2	4·68	227
4	3·12	220
4	2·98	235

k im Mittel: 229

Tabelle 76.

a = 0·00125 = 10 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·0025475 = 10·19 „ $^1/_{10}$-n. „
Proben = 200 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
1	7·89	234·6
1	7·99	222·1
2	6·55	223·5
2	6·43	235·6
4	4·82	224·9
4	4·83	224·0
8	3·23	220·3

k im Mittel: 226

Tabelle 78.

a = 0·00125 = 5 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·00495 = 9·9 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
Proben = 100 ccm.

t	$b-x$	k
1	7·98	219·5
1	7·82	246·6
2	6·88	229·5
2	6·79	243·2
4	5·60	285·1
14	4·25	—

Die letzte Versuchsreihe zeigt an dem starken Ansteigen des Wertes nach 4 Minuten und besonders daran, dass nach 14 Minuten der Zinnwert unter 5 gesunken ist, wie sich bei der p-Nitrobenzoesäure der Einfluss der leichten Überführbarkeit in die Hydrazoverbindung geltend macht.

Der Einfluss der Natronkonzentration auf die Reduktionsgeschwindigkeit ist aus der folgenden Versuchsreihe ersichtlich.

Tabelle 111.

$a = 0{\cdot}0025 \quad = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod.

c	b in ccm	$b - x$	k
0·0532	9·74	4·35	243·9
0·0532	9·74	4·24	255·1
0·366	9·91	4·24	265·6
0·366	9·91	4·24	265·6
0·554	8·82	3·50	279·6
0·566	10·12	4·27	277·0
1·056	9·27	3·19	357·0
1·056	9·27	3·26	346·0
1·368	10·0	3·35	397·0
1·368	10·0	3·38	391·7

Aus dieser Zusammenstellung und der weiter unten mitgeteilten Kurve über die Änderung der Geschwindigkeit mit wachsender Alkalikonzentration geht deutlich hervor, dass die Reduktion der *p*-Nitrobenzoesäure weniger als die der übrigen Isomeren vom Natrongehalt beeinflusst wird.

m-Nitrobenzolsulfosaures Kalium.

Die Bestimmung des Zinngehaltes bei den Geschwindigkeitsmessungen ist auch hier durch die Nachbläuung sehr erschwert (siehe Abschnitt II). Man muss mit vorher ausprobierten Mengen Jodlösung, die die theoretische nur um wenige Zehntel ccm überschreiten, operieren.

Tabelle 72.

$a = 0{\cdot}00125 \quad = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}0024875 = 9{\cdot}95$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0{\cdot}01$
Proben 200 ccm

t in Minuten	$b - x$	k
1	7·47	265
2	5·84	282
2	5·83	282
4	4·22	271
4	4·26	266
8	2·67	271

k im Mittel: 273

Tabelle 73.

$a = 0{\cdot}0025 = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}005 = 10$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0{\cdot}01975$
Proben = 100 ccm

t in Minuten	$b - x$	k
1	5·76	294
1	5·73	298
2	4·10	288
2	4·07	296
4	2·65	277
4	2·77	265
8	1·53	272

k im Mittel: 284

Tabelle 74a.

$a = 0{\cdot}00125 \quad = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}005095 = 20{\cdot}47$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0{\cdot}0220$
Proben = 100 ccm

Tabelle 75.

$a = 0{\cdot}0025 \quad = 20$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}0023325 = 9{\cdot}33$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0{\cdot}01$
Proben = 200 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
1	15·60	305
2	13·45	304

k im Mittel: 305

t in Minuten	$b-x$	k
1·17	4·65	277
2	2·98	283
2	2·90	292

k im Mittel: 284

o-Nitrobenzolsulfosaures Kalium.

Die Versuche wurden hier in ähnlicher Weise, wie die bisher besprochenen ausgeführt, nur wurde die Reaktion mit Salzsäure zum Stillstand gebracht und das noch vorhandene Zinnoxydulsalz durch Titration mit Jodlösung bestimmt. Ein Kontrollversuch, der erste in der nun folgenden Tabelle, wurde in der alten Weise durch Zusatz von Jod und Salzsäure und Zurücktitrieren behandelt, das Resultat war dasselbe, wie bei den übrigen Versuchen.

Tabelle 186.

$a = 0{\cdot}00125 = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b =$ ca. $0{\cdot}0025$ [1])
$c = 0{\cdot}052$
Proben = 200 ccm

t in Minuten	x	$b-x$	k
2	10·10	4·14	580
2	10·10	4·07	597
2	10·10	4·15	578
3·5	10·0	2·84	576
3·5	10·0	2·80	587

k im Mittel: 584

Tabelle 188 b.

$a = 0{\cdot}0025 = 20$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}0049625 = 19{\cdot}85$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0{\cdot}214$
Proben 200 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
1	7·87	607
1	7·77	621
1	7·82	613
2	4·76	628
2	4·74	632

k im Mittel: 620

Tabelle 202.

$a = 0{\cdot}0025 = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}004895 = 9{\cdot}79$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0{\cdot}2276$
Proben = 100 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
1	3·84	610
1	3·83	612
2	2·43	587
2	2·30	630
3	1·68	613

k im Mittel: 610

Tabelle 203.

$a = 0{\cdot}005 = 20$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}00238 = 9{\cdot}52$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0{\cdot}2276$
Proben = 100 ccm

t in Minuten	$b-x$	k
1	1·09	622
1	1·06	628

k im Mittel: 625

[1]) Die ccm Jodlösung, die den mehrfach veränderten Zinnlösungen entsprachen, sind in der Kolonne b angeführt.

p-Nitrobenzolsulfosaures Kalium.

Die Versuche wurden in gleicher Weise wie in der Orthoreihe ausgeführt.

Tabelle 195.

$a = 0{\cdot}0025 = 20$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}004906 = 19{\cdot}62$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0{\cdot}107$
Proben = 200 ccm

t in Minuten	$b - x$	k
1	8·47	533
1	8·56	523
2	5·74	484
2	5·61	500

k im Mittel: 510

Tabelle 197.

$a = 0{\cdot}005 = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}00494 = 9{\cdot}88$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0{\cdot}107$
Proben = 100 ccm

t in Minuten	$b - x$	k
1	1·77	477
1	1·79	471

k im Mittel: 474

Tabelle 198.

$a = 0{\cdot}0025 = 20$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}00247 = 9{\cdot}88$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0{\cdot}05$
Proben = 200 ccm

t in Minuten	$b - x$	k
1	3·51	515
1	3·52	513
2	1·74	480
2	1·71	486

k im Mittel: 495

Tabelle 199a.

$a = 0{\cdot}00125 = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}002425 = 9{\cdot}7$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0{\cdot}05$
Proben = 200 ccm

t in Minuten	$b - x$	k
1	5·76	541
1	5·74	547
2	4·14	526
2	4·11	533
4	2·61	522
4	2·63	516

k im Mittel: 531

o-Nitrobenzaldehyd.

Tabelle 147.

$a = 0{\cdot}00125 = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}0025 = 10{\cdot}33$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0{\cdot}0693$
Proben = 200 ccm

t in Minuten	$b - x$	k
1	4·55	1037
1	4·47	1084
2	3·06	989
2	3·03	1003

k im Mittel: 1028

Tabelle 148.

$a = 0{\cdot}0025 = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}00481 = 9{\cdot}62$ „ $^1/_{10}$-n. „
$c = 0{\cdot}139$
Probe = 100 ccm

t in Minuten	$b - x$	k
1	2·40	1151
1	2·41	1145

k im Mittel: 1148

m-Azoxybenzoesaures Natrium.

Die Versuche mit diesem Körper wurden hauptsächlich darum angestellt, um eine Vorstellung über das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit von Nitrokörpern einerseits, von Azoxykörpern andererseits zu bekommen. Hier boten sich noch grössere Schwierigkeiten, den Fortgang der Reaktion zu messen, als bei den Nitrokörpern. Die Reaktion geht vor sich nach dem Schema:

$$NaCO_2 . C_6H_4 . N - N - C_6H_4CO_2Na + 4H = H_2O + NaCO_2 . C_6H_4 - NH - NHC_6H_4COONa .$$
(mit O als Brücke zwischen den beiden N)

Nun ist der entstehende Hydrazokörper selbst äusserst leicht oxydabel, und würde man nach dem Anhalten der Reaktion durch Säurezusatz mit Jod titrieren, so würde der Hydrazokörper mit titriert. Anderseits wird er durch starke Säuren in eine Benzidinverbindung umgelagert. Man könnte nun auf zweierlei Weise den Fortschritt der Reaktion bestimmen. Entweder man bringt die Einwirkung der Salzsäure zum Stillstand. Die Azoxybenzoesäure fällt zum grössten Teil aus, die Hydrazoverbindung wird durch die Salzsäure in die Benzidinverbindung verwandelt, was, wie es scheint, durch Bromwasserstoffzusatz beschleunigt wird[1]), und nun titriert man mit Jod das noch vorhandene Stannosalz zurück. Oder man hält die Reaktion durch Zusatz von Jodlösung und Essigsäure auf, erwärmt in einem Leuchtgasstrom die Mischung zehn Minuten lang, damit aller Hydrazokörper reduziert wird, und titriert das überschüssige Jod mit Thiosulfat zurück. Die Menge des verbrauchten Jods entspricht der halben Menge des oxydierten Zinnoxyduls, dem halben x, denn während bei der Reduktion 2 Stannoxyd entsprechend 4 Jod verschwinden, entsteht ein Quantum Hydrazoverbindung, das 2 Jod zu seiner Oxydation verbraucht. Ist b die Anzahl ccm Jod, die einer Probe zu Beginn der Reaktion entspricht, so ist die Zahl der bei der Behandlung mit Jodlösung verbrauchten ccm Jod $n = b - \frac{x}{2}$. Beide Methoden sind nicht völlig befriedigend, die erste gibt fallende Werte, die zweite steigende, was darauf hinweist, dass bei der einen Arbeitsweise die Fehler in der entgegengesetzten Weise wirken, wie bei der andern. Die Anfangswerte sind indessen bei beiden Methoden nicht sehr verschieden, ferner zeigen beide, dass eine Reaktion zweiter Ordnung vorliegt, und dass ein Mol Azoxyverbindung mit zwei Molen Zinnhydroxydul in der Weise reagiert, dass zunächst mit messbarer Geschwindigkeit zwei Wasserstoffatome an-

[1]) Dies soll gelegentlich noch genauer geprüft werden.

gelagert werden, so dass wohl eine Verbindung vom Typus $\underset{OH}{R-N}-\underset{H}{N}-R$ entsteht, die unter nochmaliger Einwirkung zweier Wasserstoffatome mit unendlich grosser Geschwindigkeit den Hydrazokörper liefert. Als eine auffällige Erscheinung ist noch zu erwähnen, dass beim Mischen der alkalischen Lösung des Azoxykörpers mit der Zinnlösung eine Dunkelfärbung eintritt, die ein Maximum passiert; um später wieder zu verschwinden. Dies könnte so gedeutet werden, dass sich als Zwischenprodukt zwischen dem Azoxy- und Hydrazokörper eine Azoverbindung bilden würde. Dies liess sich indessen bis jetzt nicht beweisen. Überhaupt erfordert die ganze Frage nach der Reduktion der Azoxy- und der Azoverbindungen eine eingehende Untersuchung, die erst später ausgeführt werden kann. Hier handelte es sich nur darum, zu zeigen, dass Azoxyverbindungen durch alkalische Zinnlösung viel langsamer reduziert werden, als Nitrokörper. Wir geben nun unsere noch recht unvollständigen Geschwindigkeitsmessungen über die Reduktion der *m*-Azoxybenzoesäure. Auf den Natrongehalt ist hier keine Rücksicht genommen.

1. Methode.

Tabelle 26.

a = 0·005 = 10 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·01 = 10 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
Proben = 50 ccm.

t in Minuten	$b-x$	k
12	8·78	2·32
45·5	7·86	1·20
60	7·30	1·23
101·5	6·59	1·05
404	1·96	2·03

Tabelle 26a.

a = 0·025 = 20 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·05 = 20 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
Proben = 20 ccm.

t in Minuten	$b-x$	k
5·5	15·11	2·23
15	11·42	2·01
30	8·59	1·77
50	6·16	1·80
75	4·61	1·78
105	3·13	2·05

Tabelle 27.

a = 0·025 = 20 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·025 = 10 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
Proben = 20 ccm.

t in Minuten	$b-x$	k
6	6·85	2·62
15·5	5·61	1·73
25·5	4·20	1·62
38	2·64	1·83
60	1·78	1·64

Tabelle 34.

a = 0·0125 = 10 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
b = 0·025 = 10 ccm $^1/_{10}$-n. Jod
Proben = 20 ccm.

t in Minuten	$b-x$	k
5	8·88	2·02
11	7·58	2·33
21	6·64	1·93
35	5·78	1·67
60	3·91	2·07

2. Methode.

Tabelle 29.

$a = 0{\cdot}025 = 20$ ccm $^1/_{20}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}05 = 20$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
Proben $= 20$ ccm.

t in Stunden	$b - \frac{x}{2}$	k
6	16·92	2·91
12·5	15·14	2·74
20	14·19	2·77
36	12·69	3·01

Tabelle 29a.

$a = 0{\cdot}025 = 20$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}05 = 20$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
Proben $= 20$ ccm.

t in Stunden	$b - \frac{x}{2}$	k
6	16·94	2·94
12·5	15·21	2·94
25	13·95	3·09
35	12·69	3·10

Tabelle 30.

$a = 0{\cdot}0125 = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}025 = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
Proben $= 20$ ccm.

t in Stunden	$b - \frac{x}{2}$	k
16·5	8·25	2·54
25	7·60	2·95
40	6·85	3·41

Tabelle 31.

$a = 0{\cdot}0125 = 10$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
$b = 0{\cdot}05 = 20$ ccm $^1/_{10}$-n. Jod
Proben $= 20$ ccm.

t in Stunden	$b - \frac{x}{2}$	k
5	18·82	2·30
15	17·03	2·46
30	15·78	3·50

Der richtige Wert für die Geschwindigkeitskonstante der Reduktion von *m*-azoxybenzoesaurem Natrium mit alkalischer Zinnlösung dürfte danach wohl zwischen 2 und 2·5 liegen.

p-Azoxybenzoesaures Natrium sollte gleichfalls untersucht werden. Durch seine Schwerlöslichkeit war es aber nahezu unmöglich, Geschwindigkeitsmessungen damit auszuführen. Es scheint aber, dass die Reduktionsgeschwindigkeit grösser ist, als bei der Metaverbindung, und zwar dürfte die Konstante bei kleinerer Natronkonzentration um 20 herum liegen.

Auch mit *m*-Azobenzoesäure wurden einige Versuche ausgeführt, doch gelang es einstweilen noch nicht, brauchbare Werte zu erhalten. Es scheint aber, als ob es schneller reduziert würde, wie die Azoxyverbindung.

IV. Theoretisches.

Während bei den früher veröffentlichten Versuchen über die Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnchlorür und Salzsäure die Ableitung der Reaktionskinetik auf sehr einfache Weise möglich war, bieten sich bei den hier besprochenen Versuchen grosse Schwierigkeiten. Am einfachsten gestalten sich die Verhältnisse bei den mit den schwächsten

Konzentrationen an Zinn und Natron ausgeführten Versuchen, wie sie namentlich mit den Nitrobenzoesäuren ausgeführt wurden.

Vergleicht man z. B. die auf *o*-Nitrobenzoesäure bezüglichen Tabellen 53—57, so sieht man, dass die Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung bei wechselnder Konzentration der reagierenden Stoffe recht gut befriedigt wird. Etwas Ähnliches ergeben auch die Versuche mit *o*-Nitranilin (Tabellen 114a, 114c, 153, 114b, 156a, 157) in denen der Natrongehalt verhältnismässig wenig variiert ist, ebenso auch ein Teil der Versuche mit *p*-Nitranilin (Tabellen 117, 118) und andere mehr. Hier hat man es mit dem Nitrokörper einerseits, mit dem Zinnhydroxydulnatron andererseits zu tun.

Aus dem Reaktionsverlauf muss man schliessen, dass der Nitrokörper, ebenso wie dies bei der Reduktion mit den früher untersuchten Reduktionsmitteln, zunächst in einen Nitrosokörper übergeht, und dass die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit eben diesem Übergange entspricht. Es muss wohl angenommen werden, dass es das Ion $SnHO_2'$ ist, welches die Umwandlung bewirkt, und die Reaktion verläuft also nach folgender Gleichnng:

$$RNO_2 + SnHO_2' = RNO + SnHO_3'$$

$SnHO_3'$ wird durch das anwesende überschüssige Alkali in SnO_3'' verwandelt. Übrigens zeigte es sich bei den Reduktionsversuchen mit sehr kleinem Alkaliüberschuss, dass sich stets etwas Zinnhydroxyd während der Reaktion ausschied. Die Annahme, dass sich die Oxydation der Stannoverbindung unter gleichzeitiger Einwirkung des Hydroxylions abspielt, wie dies die Gleichung

$$RNO_2 + SHO_2' + OH' = RNO + SnO_3'' + H_2O$$

ausdrücken würde, scheint uns nicht berechtigt, denn dies würde Proportionalität zwischen der Konzentration der Hydroxylionen und der Geschwindigkeit zur Folge haben, was den Versuchen widerspricht.

Die primär entstehende Nitrosoverbindung wird durch ein, resp. zwei Moleküle des Reduktionsmittels mit unendlich grosser Geschwindigkeit weiter reduziert, was durch die Versuche über die Reduktion der *o*- und *p*-Nitrosobenzoesäure (s. Abschnitt II, S. 402 u. 405) bestätigt wird. Wir haben demnach hier ganz ähnliche Verhältnisse, wie bei den früher studierten Reduktionen, und die Reaktionsgeschwindigkeit ist gegeben durch $v = k . C_{NO_2} . C_{SnHO_2'}$.

Daraus folgt die Berechtigung, die Versuche nach den Gleichungen für die Reaktion zweiter Ordnung zu berechnen. Die Konzentration der $SnHO_2'$-Ionen kann derjenigen des Gesamtzinnhydroxyduls gleich gesetzt werden. Dies folgt aus den Leitfähigkeitsbestimmungen in den

natronärmsten Lösungen. Die hydrolytische Spaltung des Salzes $SnHO_2Na$ kann völlig vernachlässigt werden, wie man sich auch durch eine Berechnung derselben mit Hilfe der oben gegebenen hydrolytischen Konstante leicht überzeugen kann.

Schon bei den oben erwähnten Versuchsreihen mit *o*-Nitrobenzoesäure tritt eine wenn auch nicht sehr bedeutende Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante bei wachsender Zinnkonzentration ein, wie z. B. ein Vergleich der Tabellen 57 und 56 mit Tabelle 53 zeigt. Bei gleicher Natronkonzentration ist in 53 die doppelte Zinnkonzentration, wie in den beiden andern Versuchsreihen enthalten, und die Konstante ist von 100·9, resp. 100·3 auf 111·5 gestiegen.

Ferner geht aus allen Versuchen deutlich hervor, dass Zuwachs der Natronkonzentration stets eine Erhöhung der Konstante zur Folge hat. Dies zeigt sich mit der grössten Deutlichkeit in den beigefügten Kurvenzeichnungen.

Daraus und aus der oben besprochenen Abhängigkeit der Konstanten von der Zinnkonzentration geht wohl unzweideutig hervor, dass die Ursache der Geschwindigkeitsänderung in der Rückdrängung eines Dissociationszustandes einer Natriumverbindung des Zinnhydroxyduls zu suchen ist. Nun kann es sich um elektrolytische oder hydrolytische Dissociation handeln oder um beide zusammen. Wir haben in Abschnitt I gezeigt, dass eine Lösung von Zinnhydroxydul in Natron hauptsächlich Mononatriumstannit enthält. In sehr stark verdünnten Lösungen und bei schwacher Natronkonzentration ist, wie oben besprochen wurde, das Ion SnO_2H' der die Reduktion bewirkende Stoff. Wird die Zinn- und die Natronkonzentration vergrössert, so muss die Dissociation zurückgehen, die Konzentration des ungespaltenen Salzes SnO_2HNa wird vergrössert. Nun wäre es denkbar, dass letzteres mit einer grössern Geschwindigkeit reduziert, als das Ion, und man könnte darin die Ursache für das Anwachsen der Konstanten suchen. Diese Ansicht, die der eine von uns gelegentlich in einem Vortrage über diese Untersuchung[1]) ausgesprochen hat, dürfte aber nicht richtig sein. Wie aus den Versuchen mit *p*-Nitrophenol (Tabellen 178 und 179) hervorgeht, wirkt Zusatz von Chlornatrium nur in sehr geringem Masse auf die Geschwindigkeit der Reduktion ein. Bei sonst fast ganz gleichen Bedingungen wurden bei 0·697, resp. 1·2-norm. Zusatz von Kochsalz die Geschwindigkeitskonstanten 2·39, resp. 2·58 gefunden, während bei Abwesenheit von Kochsalz die Konstante 2·02 ist (Tabelle 136). Wäre Natron an Stelle von

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 729 (1905).

Kochsalz genommen worden, so wären die Konstanten auf ca. 3, resp. 4 gestiegen. Es kann daher nicht das Natriumion die Ursache der Geschwindigkeitserhöhung sein oder wenigstens nicht die alleinige, sondern wir müssen diese Wirkung hauptsächlich dem Hydroxylion zuschreiben. Dann ist es aber nicht die Rückdrängung der elektrolytischen Dissociation, sondern die Rückdrängung der hydrolytischen Dissociation, die eine Vermehrung eines reduzierenden Stoffes von grösserer Wirksamkeit, als das Ion SnO_2H' schafft. Man muss daher annehmen, dass bei Anwesenheit grösserer Natronmengen merkliche Mengen des Dinatriumstannits, SnO_2Na_2, in den Zinnlösungen enthalten sind. Dies scheint den im ersten Abschnitt beschriebenen Versuchen zu widersprechen, doch ist der Widerspruch nur scheinbar. Dort wurde nur gezeigt, dass in sehr verdünnten und einen kleinen Natronüberschuss enthaltenden Lösungen das Zinnoxydul hauptsächlich als Mononatriumstannit enthalten ist. Die Anwendung grösserer Natronkonzentrationen war durch die Natur der Untersuchungsmethoden ausgeschlossen. Wenn die hydrolytische Konstante, die dem Gleichgewicht in dem Prozess:

$$SnO_2Na_2 + H_2O = SnO_2HNa + NaOH$$

entspricht, und die durch die Gleichung:

$$\frac{[SnO_2HNa]\,[NaOH]}{[SnO_2Na_2]} = x$$

bestimmt ist, genügend gross ist, so ist in den Lösungen, welche z. B. dilatometrisch auf ihren Gehalt an freiem Natron untersucht wurden, die Konzentration an Dinatriumsalz so klein, dass sie sich der Beobachtung entzieht. Wie gleich gezeigt werden wird, ist der wahrscheinliche Wert für K 3·8. Berechnet man mit dieser Zahl die Konzentration des Dinatriumstannits in den in Tabelle 229a (Seite 399) zusammengestellten Versuchen, so ergeben sich Werte, die zwischen 0·0006 und 0·002 liegen. Die dadurch bewirkte Konzentrationsverminderung des freien Natrons ist kleiner, als die möglichen Fehler der Methode. Sind aber die Natronkonzentrationen grösser, etwa 0·5- oder 1-norm., so wird die hydrolytische Dissociation erheblich zurückgedrängt, und es müssen erhebliche Bruchteile des Zinnoxyduls als Dinatriumsalz in der Lösung sein. Ist z. B. die Zinnkonzentration 0·03, so ist bei 0·5-norm. Natron das Dinatriumsalz 0·0085-norm., bei 1-norm. Natron 0·0062-norm.

Wir wollen die Geschwindigkeitsgleichungen für den einfachen Fall entwickeln, dass die Natronkonzentration c im Verhältnis zu der des Zinns b gross ist. Dann ist die Geschwindigkeit durch folgende Gleichung gegeben, in welcher K die Geschwindigkeitskonstante für die

Reduktion durch Mononatriumstannit, K' die für die Reduktion durch Dinatriumstannit bedeutet.

$$\frac{dx}{dt} = K C_{NO_2} . C_{SnO_2HNa} + K' C_{NO_2} . C_{SnO_2Na_2} . \quad (1)$$

Die Gesamtkonzentration der Zinns sei $b-x$, die des Dinatriumsalzes ξ, die des Mononatriumsalzes $b-x-\xi$. Die Konzentration des Nitrokörpers ist in jedem Augenblick $a-x$. Wir erhalten nun durch Einsetzen dieser Werte in Gleichung (1):

$$\frac{dx}{dt} = (a-x)\{(b-x-\xi)K + \xi K'\} \quad (2)$$

ξ und $b-x-\xi$ sind durch die Gleichgewichtsgleichung:

$$\frac{c(b-x-\xi)}{\xi} = K \quad (3)$$

bestimmt zu:

$$\xi = \frac{c}{c+\varkappa}(b-x) \qquad b-x-\xi = \frac{\varkappa}{c+\varkappa}(b-x). \quad (4)$$

Durch Einsetzen dieser Werte in Gleichung (2) ergibt sich der Ausdruck:

$$\frac{dx}{dt} = (a-x)(b-x)\frac{\varkappa K + cK'}{c+\varkappa}, \quad (5)$$

welcher integriert zu der Gleichung führt:

$$\frac{\varkappa K + cK'}{c+K} = \frac{1}{t(a-b)}\left\{\ln\frac{a-x}{b-x} - \ln\frac{a}{b}\right\}, \quad (6)$$

d. h. zu einer Gleichung, welche in ihrem Aussehen vollkommen der für Reaktionen zweiter Ordnung entspricht. Selbstverständlich kommt man für den Fall, dass a gleich b ist, gleichfalls zu der für derartige Reaktionen geltenden Gleichung:

$$\frac{\varkappa K + cK'}{c+\varkappa} = \frac{x}{t(a-x)a}. \quad (6a)$$

Damit ist die Berechtigung nachgewiesen, die Versuche mit grösserm Natronüberschuss nach der Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung zu berechnen. Was in den Tabellen als k bezeichnet ist, entspricht dem in den Gleichungen (6) und (6a) gegebenen Ausdruck:

$$k = \frac{\varkappa K + cK'}{c+\varkappa}. \quad (7)$$

Wenn diese Beziehung richtig ist, müssen die Kurven, welche die Abhängigkeit der Konstanten k von c, der Natronkonzentration darstellen, gegen die c-Achse konkav verlaufen. Ein Blick auf die Kurven (Fig. 5)

zeigt aber, dass bei sehr grossen Natronkonzentrationen deutliche Konvexität gegen diese Achse auftritt wie z. B. bei *p*-Nitrophenol. Konstruiert man die Kurven der drei Nitrobenzoesäuren, so tritt dies bei den hohen Natronkonzentrationen besonders deutlich auf. Nun ist aber zu berücksichtigen, dass die obige Gleichung unter der Voraussetzung entwickelt ist, dass das Zinnoxydul in zwei verschiedenen Formen an der Reduktion teilnimmt, als Mono- und als Dinatriumstannit. In Wirklichkeit liegen aber die Verhältnisse nicht so einfach: das Zinnoxydul kann in nicht weniger als fünf verschiedenen Formen in der Lösung enthalten sein, und jede dieser Formen kann mit einer besondern Geschwindigkeitskonstante an der Reduktion teilnehmen. Das Zinnoxydul kann nähmlich als SnO_2HNa, SnO_2Na_2 und in den Ionen SnO_2H', SnO_2'', SnO_2Na' einwirken. Je mehr Natron vorhanden ist, umsomehr ist Gelegenheit zur Bildung des Ions SnO_2Na' und von undissociiertem Dinatriumstannit gegeben. Dies kann die Richtungsänderung der Kurven bei grossen Natronkonzentrationen mit bewirken. Dazu kommt die Änderung des Mediums durch die grosse Menge gelöster Stoffe, und endlich ist zu berücksichtigen, dass die Genauigkeit der Versuche unter diesen Bedingungen dadurch leidet, dass auch die Oxydationsfähigkeit der Zinnlösungen durch freien Sauerstoff erheblich gesteigert wird. Wir haben daher zu unsern Berechnungen nur Versuche mit solchen Natronkonzentrationen verwendet, die von 1·4-norm. abwärts bis ca. 0·2-norm. liegen.

Um $\varkappa$, die hydrolytische Konstante des Dinatriumstannits zu finden, haben wir zunächst die Versuche für *o*-Nitrophenol und *p*-Nitrophenol benutzt. Für K, die Geschwindigkeitskonstante der Reduktion durch Mononatriumstannit, haben wir mittels Extrapolation aus den niedrigsten beobachteten Konstanten 5·5 für die *o*- und 1·5 für die *p*-Verbindung angenommen. Nun wurde mit Hilfe von Gleichung (7) den Versuchsreihen 231 und 217 ($c = 0{\cdot}485$ und $0{\cdot}758$) für die *o*-Verbindung $\varkappa$ berechnet, ebenso aus den Reihen 141 und 142 ($c = 0{\cdot}972$ und $1{\cdot}43$) für die *p*-Verbindung. Aus den Zahlen für *o*-Nitrophenol ergab sich $\varkappa = 3{\cdot}2$, aus denen für *p*-Nitrophenol $\varkappa = 4{\cdot}3$, also zwei Zahlen, die derselben Grössenordnung angehören. Für die weitern Berechnungen wurde das Mittel dieser Werte

$$\varkappa = 3{\cdot}8$$

angenommen. Es ist nicht uninteressant, diese Zahl mit der hydrolytischen Konstante des Mononatriumstannits 0·000031 zusammenzuhalten.

Nachdem so $\varkappa$ gefunden war, wurden die Werte für K', die Geschwindigkeitskonstanten der Reduktion mit Dinatriumstannit berechnet.

Für o-Nitrophenol wurde $K' = 32$, für p-Nitrophenol $K' = 10{\cdot}8$ als wahrscheinlichste Werte gefunden. Folgendermassen stimmen die mittels der Formel:

$$\varkappa = \frac{3{\cdot}8K + cK'}{c + 3{\cdot}8}$$

berechneten k-Werte überein.

o-Nitrophenol. $k = 5{\cdot}5$ $k' = 32$

c	k ber.	k gef.
0·187	6·74	7·33
0·485	8·50	8·51*
0·617	9·20	9·57
0·758	9·91	9·88*
1·35	12·45	12·73

p-Nitrophenol. $k = 1{\cdot}5$ $k' = 10{\cdot}8$

c	k ber	k gef.
0·187	1·94	1·93*
0·977	3·39	3·41
1·431	4·04	4·09*
1·713	4·40	5·31

Noch sei eine Tabelle über die Berechnung der k-Werte der m-Nitrobenzoesäure beigefügt. Die benutzten Daten sind der Versuchsreihe 110 entnommen. Die mit * bezeichneten Werte sind hier, wie in den obigen zwei Tabellen, die, welche zur Berechnung von K' benutzt wurden.

m-Nitrobenzoesäure. $K = 130$ $K' = 640$

c	k ber.	k gef.
0·354	173	181
0·554	195	200*
1·056	241	230*
1·356	264	264

In Fig. 5 sind die mit den angegebenen Werten für $\varkappa$, K und K' berechneten Kurven für die Abhängigkeit von k von c für die beiden Nitrophenole und die m-Nitrobenzoesäure eingetragen. Die mit × bezeichneten Punkte sind berechnet. Die gefundenen k-Werte sind mit □, △ und ⊙ bezeichnet.

Ähnliche Berechnungen lassen sich auch für o- und p-Nitrobenzoesäure ausführen, doch bietet es bei diesen Verbindungen Schwierigkeiten, den richtigen Wert für K zu finden, wie überhaupt die Geschwindigkeitsmessungen bei diesen zwei Säuren nicht sehr scharf sind. Jedenfalls ist aus dem oben Mitgeteilten ersichtlich, dass das Zinnoxydul mindestens in zwei verschiedenen Formen reagiert, und dass diese Mononatriumstannit und Dinatriumstannit, resp. deren Anionen sein müssen.

Noch sei darauf hingewiesen, dass die obigen Berechnungen zeigen, dass das Verhältnis $K:K'$, also das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Reduktion durch die zwei Zinnoxydulverbindungen, bei verschiedenen Nitrokörpern verschieden ist. Man sollte ja von vornherein erwarten, dass das Verhältnis der Geschwindigkeiten, mit denen verschiedene Reduktionsmittel auf dieselben Nitroverbindungen einwirken, konstant sei. Dies ist aber nach den zahlreichen Versuchen, die im hiesigen Laboratorium angestellt wurden, durchaus nicht der Fall. Man

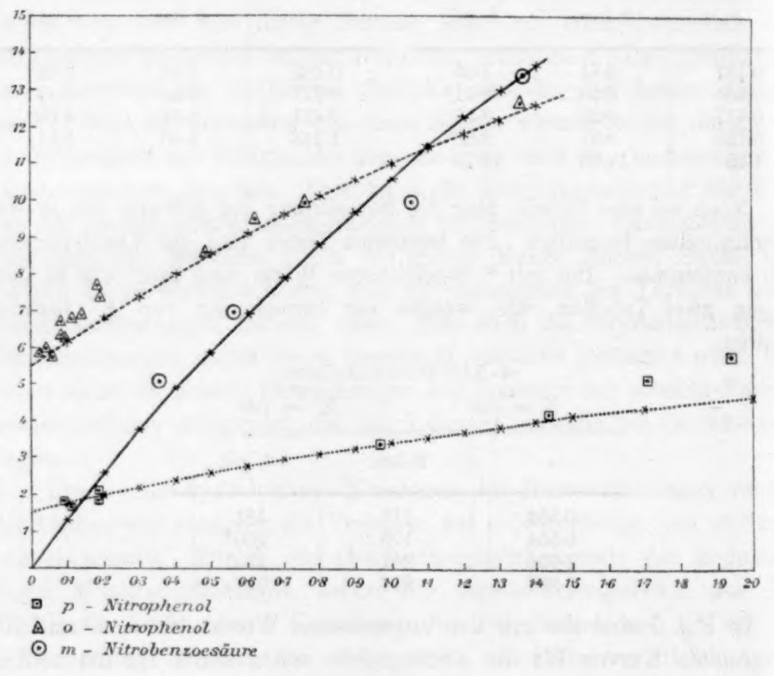


Fig. 5.

braucht nur die in dieser Abhandlung mitgeteilten Geschwindigkeitskonstanten mit den in der früher veröffentlichten Arbeit über die Reduktion mit Zinnhalogenüren[1]) zu vergleichen, um zu sehen, dass dies nicht zutrifft. Man könnte ja dagegen einwenden, dass beim Arbeiten in saurer Lösung die Dissociationsverhältnisse andere sind, dass z. B. die Nitrobenzoesäuren dort als nichtdissociierte Moleküle vorhanden sind, während bei unsern Versuchen die entsprechenden Ionen reagieren. Aber auch die noch nicht in extenso publizierten Untersuchungen

[1]) Diese Zeitschr. 48, 485 (1904).

über die Reduktion mit Sulfhydraten und Schwefelwasserstoff, bei der gleichfalls die Salze der Nitrosäuren der Reduktion unterworfen werden, stehen die Reduktionsgeschwindigkeiten analoger Verbindungen in einem ganz andern Verhältnis zueinander, als bei Anwendung von alkalischen Zinnlösungen. Man kann somit auch nicht erwarten, dass die Geschwindigkeiten der Reduktion durch Mono- und Dinatriumstannit stets im selben Verhältnis zueinander stehen. Die Verschiedenheit des Verhältnisses $K:K'$ bei den verschiedenen Nitrokörpern macht es auch möglich, dass sich die Kurven, welche die Änderung von k mit der Alkalikonzentration darstellen, schneiden können, dass also z. B. ein Nitrokörper bei kleinem Natrongehalt schneller reduziert wird, als ein anderer, während bei grösserm Natrongehalt die Reduktion des erstern langsamer erfolgt, als die des andern. Ein Beispiel dafür bieten die *m*- und die *o*-Nitrobenzoesäure. Hier besteht zwischen den zwei Werten für K und K' die Beziehung: $K_m > K_o$, $K_m' < K_o'$.

Nachdem es gelungen war, aus den Versuchen mit grosser Natronkonzentration die Geschwindigkeitskonstanten, sowie die hydrolytische Konstante des Dinatriumstannits wenigstens annäherungsweise zu finden, war es auch möglich, unsere Versuche mit kleinen Natronkonzentrationen zu berechnen und gleichzeitig zu zeigen, dass unsern, nach der Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung berechneten Konstanten k auch in diesem Fall eine reelle Bedeutung zukommt.

Wir gehen wieder von Gleichung (2) aus, die wir folgendermassen transformieren:

$$\left.\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= (a-x)\{(b-x-\xi)K+\xi K'\} = \\ &= (a-x)\{(b-x)K+\xi(K'-K)\}.\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

ξ müsste nun aus der Gleichgewichtsgleichung:

$$K = \frac{(b-x-\xi)(c-x-\xi)\,^{1)}}{\xi} \tag{9}$$

gefunden werden, der Wert wäre in Gleichung (8) einzusetzen, und die Gleichung wäre zu integrieren. Indessen lässt sich unter Anbringung einer kleinen Vernachlässigung der Fall einfacher behandeln. Das Verhältnis des Dinatriumstannits zur Gesamtmenge des Zinnoxyduls $\frac{\xi}{b-x}$ ist nicht konstant, sondern wird mit dem Fortschreiten der Reaktion

[1]) Für die jeweilig vorhandene Natronkonzentration ist $c-\chi-\xi$ zu setzen, weil der Normalität ξ entsprechend Natron zur Bildung von Dinatriumstannit verbraucht wird und der Normalität x entsprechend zur Bildung von Dinatriumstannat.

etwas abnehmen. Man kann sich aber leicht überzeugen, dass diese Abnahme in den hier behandelten Beispielen nur unbedeutend ist. Man kann daher $\frac{\xi}{b-x} = n$, einer Konstanten setzen, die man findet, indem man die Anfangswerte b und c statt $b-x$ und $c-x$ in Gleichung (9) einsetzt und die so gefundenen ξ-Werte durch b dividiert. ξ ist dann gleich $(b-x)n$. Setzt man diesen Ausdruck in Gleichung (8) ein, so ergibt sich daraus:

$$\frac{dx}{dt} = (a-x)(b-x)\{(1-n)K + nK'\}. \tag{10}$$

Dies ist wieder eine Gleichung von der Form, wie die für Gleichungen zweiter Ordnung, die bei Berechnung der Versuche zur Anwendung kam. Die Konstante k hat nur die Bedeutung:

$$k = (1-n)K + nK'. \tag{11}$$

In den folgenden Tabellen sind die k-Werte aus den Versuchen mit *o*- und *p*-Nitrophenol bei kleiner Natronkonzentration danach berechnet.

o-Nitrophenol.

$K = 5{\cdot}5$ $K' = 32$

Tabellen-nummer	n	k ber.	k gef.
171	0·0081	5·71	5·79
160	0·0144	5·88	5·89
170	0·0162	5·93	5·72
161	0·0220	6·08	6·15
132	0·0248	6·20	6·27
131	0·0227	6·09	6·61
159	0·0300	6·30	6·82
158	0·0320	6·34	6·92
216	0·0464	6·73	7·38

p-Nitrophenol.

$K = 1{\cdot}5$ $K' = 10{\cdot}8$

Tabellen-nummer	n	k ber.	k gef.
133	0·0235	1·72	1·57
137	0·0237	1·73	1·63
140	0 0292	1·78	1·66
136	0·0461	1·93	2·02
138	0·0466	1·93	1·93
139	0·0871	2·31	3·56

Bis auf den letzten Wert in der Reihe des *p*-Nitrophenols ist die Übereinstimmung eine recht gute. Es sei noch bemerkt, dass die beiden zur Berechnung von k benutzten Formeln (7) und (11) ineinander übergehen, wenn c so gross wird, dass χ und ξ dagegen verschwindet, denn dann wird $n = \frac{c}{c+x}$.

Was die einzelnen Reduktionsphasen anbelangt, so ist schon oben für die schwächsten Zinnlösungen, die fast ausschliesslich Mononatriumstannit enthalten, gezeigt worden, dass zunächst die Umwandlung der Nitro- in die Nitrosogruppe vor sich geht, und dass es die Geschwindigkeit dieses Vorgangs ist, die tatsächlich gemessen wird. Die Einwirkung des Dinatriumstannits muss nach demselben Schema vor sich

gehen, denn die Gleichungen, die für diese oben entwickelt wurden, und die sich bis auf die mit ganz starker Natronkonzentration den Beobachtungen gut anschliessen, sind unter dieser Annahme abgeleitet worden. Die weitere Umwandlung der Nitrosoverbindungen in die Endprodukte der Reduktion wird im allgemeinen mit einer im Verhältnis zu der beobachteten Geschwindigkeit unendlich grossen Geschwindigkeit verlaufen. Dies haben die Versuche mit *o*- und *p*-Nitrosobenzoesäure gezeigt, die auch in vollkommener Übereinstimmung mit den Versuchen über die Reduktion von Nitrosokörpern mit Zinnchlorür und Salzsäure stehen, wie dies früher schon an den Beispielen des *p*-Nitrosophenols und *p*-Nitrosodimethylanilins gezeigt wurde, und wie neuerdings wieder an der Überführung von Nitrosobenzolsulfosäuren in Hydroxylaminosulfosäuren von Herrn E. Sunde nachgewiesen wurde.

Die Produkte, die zum Schluss vorhanden sind, sind, wie schon im zweiten Abschnitt dieser Arbeit auseinandergesetzt wurde, verschiedener Natur. Die Nitrokörper, welche zu Aminoderivaten reduziert werden, *o*- und *p*-Nitrophenol, *o*- und *p*-Nitranilin, werden sich offenbar so verhalten, dass die primär entstehenden Nitrosoverbindungen mit unendlich grosser Geschwindigkeit in die Aminoverbindungen verwandelt werden. Ob dies über ein Hydroxylaminoderivat geschieht, wie dies für die Reduktion in saurer Lösung nun nachgewiesen ist, oder ob ein Komplex $R.N=$ gebildet wird, der Wasserstoff addiert, lässt sich nicht entscheiden. Von den Nitrokörpern, welche nicht mit drei, sondern nur mit zwei Molen Zinnoxydul reagieren, bieten *o*-Nitrobenzoesäure und *o*-Nitrobenzaldehyd die einfachsten Verhältnisse. Hier wird die intermediär entstehende Nitrosoverbindung in das entsprechende Hydroxylaminderivat umgewandelt, wobei es wieder unentschieden bleibt, ob Anlagerung von Wasserstoff stattfindet, oder ob zunächst durch Sauerstoffentziehung der ungesättigte Rest $R.N=$ entsteht, der dann ein Mol Wasser bindet.

Am verwickeltsten sind die Verhältnisse da, wo gleichzeitig Azoxy- und Azokörper entstehen, wie z. B. bei *m*- und *p*-Nitrobenzoesäure. Die Entstehung von Azoxyverbindungen bei der Reduktion von Nitrokörpern wird gewöhnlich dadurch erklärt, dass die als zweite Phase des Prozesses gebildete Hydroxylaminverbindung durch das in der ersten Phase entstehende oxydierend wirkende Nitrosoderivat zur Azoxyverbindung umgewandelt wird:

$$RNHOH + R.NO = RN\overset{O}{\wedge}NR + H_2O.$$

Eine derartige Bildung würde aber zur Folge haben, dass weniger als zwei Mole Zinn auf ein Mol Nitrokörper verbraucht würden, was mit den Versuchen über den Zinnverbrauch bei der Reduktion, die im Abschnitt II enthalten sind, in Widerspruch steht. Auch spricht die recht befriedigende Konstanz der k-Werte in den einzelnen Reihen dagegen, die unter der Annahme, dass auf ein Mol Nitrokörper zwei Mole Zinnoxydul wirken, berechnet sind. Wenn also Bildung von Azoxykörpern nach der obigen Gleichung stattfindet, so kann dies nur in untergeordneter Menge der Fall sein.

Eine andere Möglichkeit der Bildung von Azoxyverbindungen ist die Zersetzung von Hydroxylaminoderivaten. Dass letztere unter den Reduktionsprodukten auch dann vorkommen, wenn Azo- und Azoxyderivate als Hauptprodukte entstehen, ist bei der m-Nitrobenzoesäure durch Isolierung der Benzylidenverbindung nachgewiesen worden. Es ist daher möglich und sogar wahrscheinlich, dass wenigstens ein Teil der entstehenden Azoxyverbindungen aus den entsprechenden Hydroxylaminoderivaten durch den Einfluss des Alkalis entsteht. Eine vollständige Beantwortung der Frage nach der Provenienz der Azoxykörper bei der alkalischen Reduktion vermögen wir noch nicht zu geben. Dies wird erst dann möglich sein, wenn die Reaktionskinetik der Hydroxylaminoverbindungen weiter ausgearbeitet ist, und wenn über die Ausbeute an Azoxykörpern noch mehr quantitative Versuche vorliegen. Bis jetzt sind in dieser Hinsicht ja nur die Reduktionsprodukte der p-Nitrobenzoesäure genauer untersucht.

Über die Entstehung der Azoverbindungen lässt sich mit grösserer Sicherheit etwas aussagen. Haber hat das Auftreten dieser Stoffe bei der elektrolytischen Reduktion auf die Weise zu erklären versucht, dass zunächst aus Nitroso- und Hydroxylaminoverbindungen Azoxykörper entstehen sollen, die dann weiter zu Hydrazokörpern reduziert werden. Aus diesen sollen dann durch den oxydierenden Einfluss von Nitro-, resp. Nitrosoverbindungen die Azokörper gebildet werden. Ausserdem führt er als eine Möglichkeit zur Entstehung von Azokörpern die Wasserabspaltung der Hydroxylaminoderivate an. Es ist durchaus nicht ausgeschlossen, dass bei der elektrolytischen Reduktion die erstere Bildungsweise möglich ist, und dass wenigstens ein Teil der dabei entstehenden Azoverbindungen dieser Reaktion seinen Ursprung verdankt. Bei der elektrolytischen Reduktion, bei der die Einwirkung des Wasserstoffs nur in nächster Nähe der Kathode stattfinden kann, ist es denkbar, dass bei Verarmung der Lösung in nächster Nähe der Platte an Nitro- und Nitrosoverbindungen etwas Azoxykörper zu Hydrazoverbindung re-

duziert werden kann, die dann im Kathodenraum eine Oxydation im Sinne der Haberschen Annahme erleidet. Bei der von uns untersuchten alkalischen Reduktion im homogenen System ist dies aber nicht gut möglich. Wie im experimentellen Teil gezeigt wurde, geht die Reduktion der Nitrokörper viel schneller vor sich, als die der Azoxykörper. Man vergleiche nur die Konstanten für *m*-Nitrobenzoesäure mit den für *m*-Azoxybenzoesäure. Wenn auch das Verhältnis der beiden Reduktionsgeschwindigkeiten nicht immer ein so extremes sein muss, so scheint doch der Nitrokörper (bei alkalischen Reduktionsmitteln) stets viel schneller reduziert zu werden, als der entsprechende Azoxykörper. Daher müsste bei Gültigkeit des Haberschen Reduktionsschemas letzterer als Hauptprodukt entstehen, der Azokörper nur in ganz kleinen Mengen. Dies steht aber mit den experimentellen Ergebnissen in völligem Widerspruch. Die quantitative Untersuchung der Reduktionsprodukte der *p*-Nitrobenzoesäure hat ja ergeben, dass ca. 80% *p*-Azobenzoesäure gebildet werden. Letztere muss also auf andere Weise entstanden sein. Die zweite von Haber[1]) diskutierte Möglichkeit, dass der Azokörper aus zunächst entstandener Hydroxylaminoverbindung durch Wasserabspaltung hervorgehe, wobei er sich auf Versuche von E. Bamberger und Brade[2]) stützt, ist auch nicht ausreichend, um dessen Auftreten als Hauptprodukt zu erklären. Die im zweiten Abschnitt mitgeteilten Versuche über die Zersetzung der *p*-Hydroxylaminobenzoesäure durch Alkali zeigen, dass bei kleinen Konzentrationen des Alkalis, wie sie unsern Reduktionsbedingungen entsprechen, unter langsam verlaufender Einwirkung fast ausschliesslich *p*-Azoxybenzoesäure gebildet wird. Nur bei Anwendung sehr stark alkalischer Lösungen entsteht *p*-Azoxybenzoesäure in grösserer Menge, aber auch dann nicht als Hauptprodukt. Man ist daher genötigt, für die Entstehung der Azokörper eine andere Erklärung zu suchen. Die einfachste dürfte wohl die sein, dass zunächst Nitrosoverbindungen gebildet werden, die durch weitere Einwirkung des Reduktionsmittels in einen sauerstofffreien Komplex übergehen, der durch Polymerisation Azokörper bildet:

$$\text{I.} \quad R.NO_2 - O = R.NO$$
$$\text{II.} \quad R.NO - O = R.N:$$
$$\text{III.} \quad 2R.N: \quad = R.N:N.R.$$

Es scheint uns am wahrscheinlichsten, dass auch die elektrolytische Bildung der Azokörper, wenigstens der Hauptmenge nach, in dieser Weise vor sich geht. Vielleicht stellt die Reduktionsphase $R.N:$ den

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie **1900, 434.**

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33,** 274 (**1900**).

Knotenpunkt dar, von wo die verschiedenen Reduktionsvorgänge, die zu Azo-, Hydroxylamino- oder Aminoderivaten führen, sich abzweigen[1]).

In der folgenden Zusammenstellung ist eine Übersicht über die Geschwindigkeitskonstanten gegeben, welche bei den verschiedenen Nitroverbindungen beobachtet wurden. Gewählt sind stets die niedrigsten der beobachteten Werte, welche sich aus den alkaliärmsten Versuchen ergaben, und die somit am nächsten den Konstanten K für Reduktion durch Monostannit entsprechen. Diese, in den mit „alk." bezeichneten Reihen angeführten Werte sind zusammengestellt mit den bei der Reduktion derselben Nitrokörper mit Zinnchlorür und 1-norm. Salzsäure erhaltenen Konstanten (die mit „sauer" bezeichneten Reihen). Diese letztern Zahlen sind zum Teil der oben erwähnten Untersuchung[2]) entnommen; zum Teil entstammen sie der kürzlich veröffentlichten Untersuchung, die der eine von uns mit Herrn E. Sunde ausgeführt hat. Die auf die sauere Reduktion bezüglichen Konstanten sind alle auf die Minute als Zeiteinheit umgerechnet, um einen direkten Vergleich mit den von uns erhaltenen zu ermöglichen. Wie man aus der Zusammenstellung sieht, ist irgend eine allgemeine Gesetzmässigkeit nicht ersichtlich, ausser dass der die alkalischen Reduktion entsprechenden Konstanten stets viel grösser sind, als die in den sauern Zinnlösungen erhaltenen. Dies steht in vollstem Einklang mit den schon lange bekannten Ergebnissen der Untersuchungen über Reduktions- und Oxydationsketten.

Nitrokörper		*o*	*m*	*p*
Nitranilin	alkalisch	20	150	13·4
	sauer	0·655	0·175	0·100
Nitrophenol	alkalisch	5·72	40	1·57
	sauer	0·022	0·023	0·0022
Nitrobenzoesäure	alkalisch	97	130	226
	sauer	0·122	0·064	—
Nitrobenzolsulfosäure	alkalisch	584	273	484
	sauer	0·052	0·073	0·129
Nitrobenzaldehyd	alkalisch	1030	—	—
	sauer	0·245	0·078	—

[1]) E. Bamberger hat von diesem Komplex $C_6H_5.N=$ (von ihm Arylimid oder „Torso" genannt), schon vor längerer Zeit (Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3606. 1900) zur Erklärung der Umlagerung der Phenylhydroxylamine durch Säuren Gebrauch gemacht; ebenso zur Erklärung der analogen Umsetzung der Diazobenzolimide (siehe J. Braun, Dissertation Zürich 1902).

[2]) Diese Zeitschr. **48**, 435 (1904).

Christiania, Universitätslaboratorium.

Über die Korrektur für die Wärmestrahlung bei kalorimetrischen Versuchen.

Von

A. Schükarew.

Vorbemerkung.

Zur Berechnung des Wärmeverlustes bei kalorimetrischen Versuchen braucht man gewöhnlich die sogenannte Pfaundlersche Formel. Man muss aber bemerken, dass die Ableitung dieser Formel, welche Pfaundler selbst gibt[1]), und welche in etwas modifizierter Form Winkelmann wiederholt[2]), sich nicht auf den allgemeinen Fall bezieht. Sie setzen nämlich beide voraus, dass der Wärmeverlust des Kalorimeters während des Versuchs ausschliesslich von der Strahlung nach oder von aussen abhängig und der Temperaturdifferenz des Kalorimeters und der Umgebung proportional ist.

„Wäre das Newtonsche Gesetz vollkommen gültig, so ginge die Linie VV' in ihrer Verlängerung durch den Punkt M (auf der Abszissenachse), vorausgesetzt dass OM die Umgebungstemperatur darstellt“ (Pfaundler).

„Wenn das Kalorimeter die Temperatur ϑ_0 besitzt, und die Umgebungstemperatur x ist, so wird die Temperaturänderung, welche das Kalorimeter durch den Einfluss der Umgebung in einem Zeitintervall erfährt, proportional der Differenz $\vartheta_0 - x$ sein“ (Winkelmann).

Diese Voraussetzung erfüllt sich aber sehr selten, z. B. am Seeufer besonders am Abend, wenn die Feuchtigkeit der Luft oft gleich 99% ist. In andern Klimaten findet bei allen kalorimetrischen Versuchen die Verdampfung des Wassers von der Oberfläche des Kalorimeters statt, und sie verursacht einen von der Strahlung ganz unabhängigen Wärmeverlust, welchen man bei nicht zu langen Versuchen als konstant pro Zeitintervall annehmen kann.

Darum kann man fragen, ob bei diesen Bedingungen die Pfaundlersche Korrektionsformel anwendbar ist? Die folgende kleine Betrach-

---

[1]) Pogg. Ann. **129**, 114.

[2]) Physik. 1896 II, (2) 323.

tung zeigt, dass sie auch unter diesen Bedingungen vollkommen richtig und deshalb in allen Fällen anwendbar ist.

Setzen wir w als Wärmeverlust, welchen das Kalorimeter pro Zeitintervall von der Verdampfung erleidet, und u und u' als Wärmeverluste, welche ausschliesslich von der Strahlung abhängen, dann ist die ganze, von dem Kalorimeter verlorene Wärme gleich:

$$\Delta t = nw + \frac{u' - u}{\Theta_n - \Theta_0}\left[\sum_1^{n-1} t + \frac{t_0 + t_n}{2} - n\Theta_0\right] + nw,$$

wo Θ_0 und Θ_n die mittlern Temperaturen der Anfangs- und Endperioden, t die einzelnen Ablesungen von der Hauptperiode, t_0 und t_n die letzten Ablesungen der Anfangs- und Hauptperioden und n die Zahl der Zeitintervalle der Hauptperiode bedeuten.

Die so korrigierte Pfaundlersche Formel gibt nach der Umformung:

$$\Delta t = n(u + w) + \frac{(u' + w) - (u + w)}{\Theta_n - \Theta_0}\left[\sum_1^{n-1} t + \frac{t_0 + t_n}{2} - n\Theta_0\right];$$

setzt man aber die Summe der Verluste durch Strahlung und Verdampfung zusammen: $u + w = v$, eine Grösse, die den wirklich beobachteten Verlusten pro Zeitintervall in der Anfangsperiode entspricht, und ebenso $u' + w = v'$, so ergibt sich:

$$\Delta t = nv + \frac{v' - v}{\Theta_n - \Theta_0}\left[\sum_1^{n-1} t + \frac{t_0 + t_n}{2} - n\Theta_0\right],$$

also die bekannte Pfaundlersche Formel.

Bedingungen des kleinsten Wärmeverlustes.

Von vielen Forschern ist schon die Frage aufgeworfen worden, welches die Bedingungen sind, bei denen die Korrektur für den Wärmeverlust bei den kalorimetrischen Versuchen den möglichst kleinsten Wert erhalte. So glaubte z. B. Wüllner, dass diese Korrektur gleich Null werden müsste, wenn man die Anfangstemperatur des Kalorimeters nur so viele Grade niedriger, als die Umgebungstemperatur wählt, dass sie genau der Hälfte der erwarteten Temperaturerhöhung gleich wäre. Nach seiner Meinung muss bei dieser Bedingung das Kalorimeter bei der Temperatursteigerung auf die erste Hälfte so viel Wärme von aussen bekommen, wie es später bei dem Durchgang der zweiten Hälfte nach aussen aussenden wird. Aber dies erweist sich als vollkommen unrichtig, da die Zeit des Durchgangs der ersten Hälfte der Temperaturerhöhung der Zeit des Durchgangs der zweiten allgemein nicht gleich

ist. Gewöhnlich beobachtet man während der ersten Zeitintervalle der sogenannten Hauptperiode des Versuchs einen ziemlich raschen Gang des Thermometers, dann verkleinert sich die Temperatursteigerung so, dass das Thermometer einige Zeitintervalle fast unbeweglich steht; endlich beginnt das regelmässige Sinken der Temperatur, von welchem Zeitpunkt man die Endperiode rechnet. Dieser Charakter des Temperaturganges schliesst die Voraussetzung von Wüllner aus, welche nur dann richtig wäre, wenn der Temperaturgang während des Versuchs vollkommen regelmässig ist. Ja, auch bei dieser Bedingung ist die Auswahl der Anfangstemperatur des Kalorimeters viel komplizierter, da der Wärmeverlust des Kalorimeters nicht nur von der Strahlung, sondern auch von der Verdampfung der kalorimetrischen Flüssigkeit abhängig ist.

Daraus folgt, dass man keine so einfache Bedingung für das Annullieren der kalorimetrischen Korrektion annehmen kann; doch kann man diese Bedingung folgendermassen finden.

Da Θ_0 und Θ_n in der Pfaundlerschen Formel von t_0 und t_n nicht sehr verschieden sind, so können wir diese letzten zwei Werte statt Θ_0 und Θ_n einsetzen. Wir bekommen dann:

$$\Delta t = nv + \frac{v' - v}{t_n - t_0}\left[\sum_1^{n-1} t + \frac{t_0 + t_n}{2} - n t_0\right].$$

Nehmen wir nun an, dass unser kalorimetrischer Versuch einen solchen Charakter hat, dass die Temperatursteigerung sich nur im ersten Zeitintervalle der Hauptperiode vollzieht, dann bleibt die Temperatur $n-1$ Zeitintervalle unbeweglich, und schliesslich beginnt die Endperiode. Wir bekommen nun:

$$\Delta t = nv + \frac{v' - v}{t_n - t_0}\left[t_n(n-1) + \frac{t_0 + t_n}{2} - n t_0\right] =$$

$$= nv + \frac{v' - v}{t_n - t_0}\left[(t_n - t_0)n - \frac{t_n - t_0}{2}\right],$$

woraus:

$$\Delta t = nv + \frac{v' - v}{2}(2n - 1).$$

Setzen wir v negativ und suchen die Bedingungen für $\Delta t = 0$, so bekommen wir:

$$-nv + \frac{v' + v}{2}(2n - 1) = 0,$$

woraus:

$$v'(2n - 1) = v$$

und:

$$\frac{v}{v'} = 2n - 1 \quad \text{oder:} \quad = \frac{2n - 1}{1}. \tag{1}$$

Kennt man aus einem Vorversuche die von der thermischen Reaktion erwartete Temperaturerhöhung, die von den Versuchsbedingungen abhängige n-Zahl und, wenn auch nur angenähert, die Änderung der v und v' mit der Temperatur, so kann man leicht gemäss Formel (1) die Anfangstemperatur des Kalorimeters, ja auch v so einstellen, dass die ganze Korrektur möglichst klein wird.

Die Bedingung, dass die Temperatursteigerung sich nur im ersten Zeitintervall der Hauptperiode vollzieht, erfüllt sich bei sehr vielen kalorimetrischen Versuchen, z. B. bei den Bestimmungen der spezifischen Wärme der Metalle usw.

Verallgemeinert man nun diese Betrachtungsarten und nimmt an: die ganze Hauptperiode des Versuchs sei in zwei Teile zerlegbar, von welchen der letzte r-Zeitintervalle umfasst, in denen die Temperatur einen so kleinen Gang habe, dass man sie als unveränderlich und gleich t_n setzen kann, ferner soll in dem ersten $m = n - r$ Zeitintervall umfassenden Teil die Temperatur so rasch ansteigen, dass man, streng genommen, die einzelnen Ablesungen als keine wahren Anzeigen der Temperaturen des Kalorimeters betrachten kann (wegen der Trägheit jedes Thermometers), und man darum den ganzen Gang in erster Annäherung als ein regelmässiges Ansteigen ansehen darf; dann folgt hieraus:

$$\varDelta t = nv + \frac{v'-v}{t_n - t_0}\left[\frac{t_0+t_1}{2} + \frac{t_1+t_2}{2} \cdots \frac{t_{m-1}+t_m}{2} + t_n(n-m) - t_0 n\right] =$$

$$= nv + \frac{v'-v}{t_n - t_0}\left[\sum_1^{m-1} t + \frac{t_0+t_m}{2} + t_n(n-m) - t_0 n\right]$$

$$t_m = t_n; \quad \sum_1^{m-1} t = \frac{t_0+t_n}{2}(m-1),$$

daraus:

$$\varDelta t = nv + \frac{v'-v}{t_n - t_0}\left[\frac{t_0+t_n}{2}(m-1) + \frac{t_0}{2} + \frac{t_n}{2} + t_n(n-m) - t_0 n\right] =$$

$$= nv + \frac{v'-v}{t_n - t_0}\left[t_n\left(\frac{m-1}{2} + \frac{1}{2} + n - m\right) - t_0\left(n + \frac{1}{2} - \frac{m-1}{2}\right)\right] =$$

$$= nv + \frac{v'-v}{t_n - t_0}\left[t_n\left(\frac{2n-m}{2}\right) - t_0\left(\frac{2n-m}{2}\right)\right] =$$

$$\varDelta t = nv + \frac{v'-v}{2}(2n-m). \qquad (2)$$

Setzt man nun v negativ und $\varDelta t = 0$, so bekommt man:

$$-nv + \frac{v'+v}{2}(2n-m) = 0,$$

$$-nv + v'n + vn - \frac{v'm}{2} - \frac{vm}{2} = 0,$$

$$v'\left(\frac{2n-m}{2}\right) = \frac{vm}{2},$$

woraus:

$$\frac{v}{v'} = \frac{2n-m}{m}. \tag{3}$$

Die Beziehung (3) kann man als allgemeine Bedingung für den minimalen Wert von Δt betrachten.

Die vereinfachte Korrektionsformel.

Obwohl die Pfaundlersche Korrektionsformel ein ganz allgemeines und in gewissem Sinne recht genaues Mittel für die Berechnung des Wärmeverlustes bei allen kalorimetrischen Versuchen darstellt, so braucht doch ihre Anwendung viel Zeit und ist mit vielen Rechnungen verknüpft. Die Ausbreitung der kalorimetrischen Bestimmungen für technische Zwecke, z. B. zur Prüfung der Heizmaterialien, bei welchen man die Schnelligkeit der Genauigkeit vorziehen kann, ist die Anwendung einer einfachern Korrekturformel erwünscht.

Man schlägt oft vor, den Wärmeverlust des Kalorimeters nach der Formel:

$$nv + \frac{v' - v}{2} n$$

zu berechnen, also anzunehmen, dass die ganze Temperaturerhöhung einen vollkommen regelmässigen Gang darstellt, aber die Unzulässigkeit dieser Voraussetzung fällt ins Auge.

Ein grosser Teil dieser Bestimmungen, besonders die Verbrennungsversuche mit den kalorimetrischen Bomben verschiedener Art gehören zu denen, bei welchen die Temperatur des Kalorimeters während des ersten Intervalls der Hauptperiode sehr rasch steigt, dann einige Intervalle fast unveränderlich bleibt, und schliesslich das Sinken der Temperatur die Endperiode anzeigt. Man kann also in diesem Falle für die Berechnung des Wärmeverlustes die oben angeführte vereinfachte Formel (2) anwenden:

$$\Delta t = nv + \frac{v' - v}{2}(2n - m) = nv + \frac{v' - v}{2}(m + 2n),$$

wo m die Zahl der Intervalle bedeutet, in denen sich die Temperatur rasch ändert.

Gewiss ist der Begriff „rasch“ etwas unbestimmt, aber es spielt, wie die praktische Erfahrung zeigt, diese Unbestimmtheit keine zu grosse Rolle. In den meisten Fällen wird die Bestimmung der Zahl m keinem Zweifel unterliegen; in viel seltenern Fällen kann sie um eine Einheit unsicher

sein. Aber die Rechnung nach Formel (2) ist so einfach, dass man leicht bei diesen Fällen zwei Rechnungen ausführen kann: eine mit m und eine zweite mit $m + 1$, um dann aus beiden Resultaten das Mittel zu nehmen.

Man kann, wie es scheint, als Regel annehmen, dass der „rasche" Gang des Thermometers dann beendigt ist, wenn die folgende Steigerung nicht grösser als ein Drittel der Steigerung in dem ersten Zeitintervall der Hauptperiode ausmacht.

Um die Anwendbarkeit der Formel (2) für die Verbrennungsbestimmungen zu demonstrieren, habe ich nach ihr die Δt-Grösse von folgenden 100 Versuchen (aus Angaben von Zubow) berechnet. Wie man ersehen kann, ist die Differenz:

$$\Delta t_{(1)} - \Delta t_{(2)}$$

allgemein so klein, dass sie vollkommen in die Grenzen der Ablesungsfehler des Thermometers fällt.

Δt (1) nach *Pfaundler*	Δt (2) nach Formel (2)	Δt (2) bei etwas anderm m	Δt (1) — Δt (2)
0·0227	0·0234		— 0·0007
0·0342	0·0347		+ 0·0005
0·0356	0·0351		+ 0·0004
0·0330	0·0325		+ 0·0005
0·0436	0·0435		+ 0·0001
0·0482	0·0480		+ 0·0002
0·0453	0·0447		+ 0·0006
0·0444	0·0442		+ 0·0002
0·0343	0·0345		— 0·0002
0·0459	0·0458		+ 0·0001
0·0377	0·0381		— 0·0004
0·0183	0·0186		— 0·0003
0·0422	0·0421		+ 0·0001
0·0398	0·0411		— 0·0013
0·0255	0·0255		0·0000
0·0365	0·0314 $<$ 0·1*	0·0382 0·33*	
0·0376	0·0377		— 0·0001
0·0384	0·0377		+ 0·0007
0·0730	0·0720		+ 0·0010
0·0424	0·0433		— 0·0009
0·0404	0·0394		+ 0·0010
0·0318	0·0330		— 0·0012
0·0232	0·0225 $<$ 0·3*	0·0250 0·36*	+ 0·0007
0·0331	0·0325		+ 0·0006
0·0355	0·0351		+ 0·0004
0·0264	0·0264		0·0000
0·0257	0·0261		— 0·0004
0·0431	0·0429		+ 0·0002
0·0262	0·0268		— 0·0006
0·0348	0·0351		— 0·0003
0·0307	0·0311		— 0·0004

* Wert der nach m folgenden Temperatursteigerung.

Δt (1) nach *Pfaundler*	Δt (2) nach Formel (2)	Δt (2) bei etwas anderm m	Δt (1) — Δt (2)
0·0418	0·0409		+ 0·0009
0·0358	0·0355		+ 0·0003
0·0369	0·0368		+ 0·0001
0·0263	0·0260		+ 0·0003
0·0433	0·0436		— 0·0003
0·0325	0·0327		— 0·0002
0·0281	0·0286		— 0·0005
0·0476	0·0468		— 0·0002
0·0472	0·0455		+ 0·0017
0·0316	0·0309		+ 0·0007
0·0349	0·0338		+ 0·0011
0·0330	0·0311		+ 0·0019
0·0562	0·0545		+ 0·0017
0·0313	0·0297		+ 0·0016
0·0511	0·0495		+ 0·0016
0·0686	0·0660		+ 0·0026
0·0190	0·0186		+ 0·0004
0·0322	0·0318		+ 0·0008
0·0420	0·0400		+ 0·0020
0·0251	0·0256		— 0·0005
0·0295	0·0286		+ 0·0009
0·0125	0·0132		— 0·0007
0·0333	0·0312		+ 0·0021
0·0310	0·0315		— 0·0005
0·0139	0·0143		— 0·0004
0·0372	0·0359		+ 0·0013
0·0358	0·0343		+ 0·0015
0·0257	0·0243		+ 0·0014
0·0195	0·0219		— 0·0024
0·0433	0·0420		+ 0·0013
0·0254	0·0242		+ 0·0012
0·0293	0·0291		+ 0·0002
0·0221	0·0205		+ 0·0016
0·0262	0·0254		+ 0·0008
0·0165	0·0154		+ 0·0011
0·0272	0·0261		+ 0·0011
0·0300	0·0287		+ 0·0013
0·0177	0·0181		— 0·0004
0·0291	0·0293		— 0·0002
0·0162	0·0172		— 0·0010
0·0215	0·0226		— 0·0011
0·0294	0·0300		— 0·0006
0·0363	0·0341		+ 0·0022
0·0297	0·0296		+ 0·0001
0·0345	0·0350		— 0·0005
0·0258	0·0260		— 0·0002
0·0145	0·0152		— 0·0006
0·0141	0·0155		— 0·0014
0·0209	0·0215		— 0·0006
0·0057	0·0059		— 0·0002
0·0188	0·0195		— 0·0007
0·0128	0·0137		— 0·0009
0·0217	0·0224		— 0·0007
0·0035	0·0041		— 0·0006
0·0207	0·0210		— 0·0003
0·0213	0·0214		— 0·0001

Δt (1) nach *Pfaundler*	Δt (2) nach Formel (2)	Δt (2) bei etwas anderm m	Δt (1) — Δt (2)
0·0240	0·0218 $<$ 0·3	0·0249 0·3	
0·0139	0·0143		— 0·0004
0·0297	0·0300		— 0·0003
0·0204	0·0216		— 0·0012
0·0313	0·0310		— 0·0003
0·0104	0·0108		— 0·0004
0·0097	0·0102		— 0·0005
0·0139	0·0141		— 0·0002
0·0109	0·0105		+ 0·0004
0·0130	0·0150		— 0·0020
0·0297	0·0279		+ 0·0018
0·0030	0·0039		— 0·0009
0·0167	0·0173		— 0·0006
	Verbrennung der festen Körper.		
0·0093	0·0095		— 0·0002
0·0117	0·0125		— 0·0008
0·0064	0·0075		— 0·0014
0·0086	0·0101		— 0·0015
0·0070	0·0081		— 0·0011
0·0047	0·0064		— 0·0017
0·0102	0·0107		— 0·0005
0·0162	0·0175		— 0·0013
0·0140	0·0136		+ 0·0004
0·0005	0·0000		+ 0·0005
			$z = +0·0054$

Moskau, Physik. Institut der Universität,
Thermisches Laboratorium von Prof. Luginin.

Über die Kenntnis der Dampfdrucke.

Von

Ph. A. Guye[1]).

Unter diesem Titel veröffentlicht Herr v. Jüptner eine interessante Studie über die empirischen Korrekturen, welche an der Formel von van der Waals:

$$\log \frac{P_k}{P} = f . \frac{T_k - T}{T} \tag{1}$$

anzubringen sind, um eine exakte Darstellung der guten Beobachtungsreihen über Dampfdrucke zu gestatten. Der Verfasser erreicht dieses Ziel, indem er der Konstanten f ein Korrektionsglied hinzufügt, für das er die Berechnungsweise entwickelt.

In der Bibliographie des Themas wird der Anwendung gedacht, die Herr Mallet und ich[2]) im Jahre 1902 von der obenstehenden Formel gemacht haben, sowie verschiedener anderer Abhandlungen aus früherer Zeit über das Thema, deren Vervollständigung mir nützlich erscheint.

Ich habe zuerst im Jahre 1894 eine detaillierte Abhandlung[3]) über die fragliche Formel von van der Waals veröffentlicht und habe damals gezeigt, dass der Wert von f je nach den betrachteten Stoffen zwischen 2·5 und 3·3 variiert, ferner, dass für die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen und aus homogenen Molekeln bestehenden Stoffe f nahe bei 3·06 liegt, dass aber die betrachtete Formel für denselben Stoff, bei verschiedenen Temperaturen betrachtet, nicht nur einen einzigen Wert ergibt (loc. cit. S. 474).

Bezüglich der von Herrn v. Jüptner vorgeschlagenen Korrektionsweise möchte ich mitteilen, dass ein sehr ähnliches Verfahren im Jahre 1900 von Herrn Mortzun[4]) in einer damals veröffentlichten Abhandlung angegeben worden ist. Da diese Arbeit nur wenig bekannt ist,

---

[1]) Übersetzt von K. Drucker.

[2]) Arch. sc. phys. et nat. Genève (4) **13,** 462 (1902).

[3]) Arch. sc. phys. et nat. Genève (3) **31,** 463 (1894).

[4]) Thèse présentée à l'Université de Genève 1900.

wird es nicht ohne Interesse sein, ihren wesentlichsten Teil kurz anzugeben. Die gewöhnliche van der Waalssche Formel wurde auf Vorschlag von Herrn Prof. P. Dutoit ersetzt durch die Gleichung:

$$\sqrt[50]{\frac{P_k}{P}} - 1 = f\left(\frac{T_k - T}{T}\right). \qquad (2)$$

Bei der Betrachtung der Veränderlichkeit der zahlenmässigen Werte von f in der Gleichung (2) fanden die Herren Dutoit und Mortzun, dass für eine exakte Darstellung der Dampfdruckkurven die Verminderung des aus den kritischen Konstanten und dem Siedepunkte unter Atmosphärendruck abgeleiteten Wertes von f um folgende Korrektionsgrössen Δf ausreicht:

$p:p_k$	Δf	$p:p_k$	Δf
0·7	0·0044	0·1	0·0010
0·5	0·0021	0·07	0·0016
0·4	0·0011	0·05	0·0024
0·3	0·0004	0·04	0·0032
0·25	0·0000	0·03	0·0038
0·2	0·0003	0·02	0·0045

Diese Beziehung ist für das Gebiet zwischen Siedepunkt und kritischem Punkt mittels der Experimentaldaten für Normalpentan, Normalheptan, Hexamethylen, Tetrachlorkohlenstoff, Fluorbenzol, Stickoxyd und Schwefelwasserstoff bestätigt worden.

Die Vergleichung der Siedetemperaturen unter verschiedenen Drucken, wie sie sich nach den obenstehenden Formeln berechnen lassen, mit den Beobachtungsresultaten ergab als grösste Differenz 0·8°, im Mittel $\pm$ 0·2°.

Eine einfachere Beziehung von gleicher Genauigkeit ist mir nicht bekannt. Hauptsächlich aus diesem Grunde schien es mir nützlich, hier an sie zu erinnern.

Notiz zu den Arbeiten von Herrn H. C. Jones über Hydrate in wässeriger Lösung[1].

Von

Wilhelm Biltz.

Vor zwei Jahren führte ich im Anschluss an eine Veröffentlichung der Herren H. C. Jones und F. H. Getman in den Ber. d. d. chem. Ges.[2]) am gleichen Orte[3]) den Nachweis, dass die theoretischen Entwicklungen von Herrn Jones über die Hydrate in wässeriger Lösung zum grössten Teile nicht neu, zu einem andern Teile nicht zutreffend sind. Da Herr Jones in den seither erschienenen Abhandlungen in dieser Zeitschrift meine damalige Richtigstellung unberücksichtigt lässt, muss ich, ohne dabei den grossen experimentellen Wert der Resultate von Herrn Jones und seinen Mitarbeitern irgendwie in Zweifel ziehen zu wollen, unter Hinweis auf meine zitierten ausführlichen Darlegungen hier wiederholen, dass Herrn Jones für die wichtigsten theoretisch in Frage kommenden Punkte der von ihm vertretenen Hydrattheorie ein alleiniges Urheberrecht nicht zukommt.

Die Hydrattheorie stützt sich im wesentlichen auf die Existenz der kryoskopischen Anomalien in konzentrierten Lösungen, auf deren regelmässigen Zusammenhang mit der chemischen und physikalischen Natur der Substanzen und ihrer sonst bewiesenen Additionsfähigkeit, besonders für Wasser, sowie der Verminderung der Anomalie bei Siedepunktsbestimmungen. Diese und andere Gesichtspunkte sind von mir bereits 1902 auf Grund eines allerdings viel kleinern, aber zureichenden Versuchsmaterials in dieser Zeitschrift aufgestellt worden[4]). Herr Jones hat wenig mehr hinzugefügt, als eine Bestätigung dessen, den Hinweis auf einen Zusammenhang von Ausscheidungstemperatur und Wassergehalt kristallisierter Salze und auf gewisse, für Wasseraddition in Lösung sprechende Farbänderungen, auf die zuerst Lewis seine Aufmerksam-

---

[1]) Diese Zeitschr. **55**, 385 (1906). Daselbst Verzeichnis der Arbeiten.
[2]) Ber. d. d chem. Ges. **37**, 1511 (1904).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3036 (1904).
[4]) Diese Zeitschr. **40**, 185 (1902).

keit gelenkt hat[1]). Dagegen befand sich Herr Jones von Anfang an, abgesehen von der letzten Publikation, in dem Irrtum, die Wasseraddition verschwände mit steigender Verdünnung. Eine solche Annahme steht, wie Nernst schon vor längerm gezeigt hat, im Widerspruch mit dem Massenwirkungsgesetz; infolgedessen musste, wie dies ebenfalls in meiner angeführten Arbeit geschah, diese der von Herrn Jones entgegengesetzten Anschauung bei der Ausgestaltung der Hydrattheorie zugrunde gelegt werden. Ganz neuerdings hat sich Herr Jones, nachdem nochmals in den Ber. d. d. chem. Ges. von mir, in dieser Zeitschrift von Lewis darauf aufmerksam gemacht worden war, derselben Meinung angeschlossen und gibt, allerdings nicht aus prinzipiellen Gründen, zu, dass die Molekülzahl des addierten Wassers mit der Verdünnung „gewöhnlich" steigt. Dass aber nun Herr Jones die so korrigierte Theorie als die seinige proklamiert, kann unmöglich zugestanden werden.

Ausdrücklich hervorzuheben ist, dass ich keinerlei Prioritätsansprüche erhebe hinsichtlich der von Herrn Jones angestellten Berechnungen der Hydratzusammensetzung mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen konzentrierter Lösungen entnommenen Dissociationsgrade, die ich nach wie vor für nicht hinreichend begründet halte. Vielmehr liegen meines Erachtens die Dinge so, dass man in einer Hydrattheorie, wie ich sie befürwortet habe, wohl eine plausible, aber immerhin zunächst nur rohe Deutung und Zusammenfassung für eine Anzahl auffallender und auseinanderliegender Erscheinungen besitzt, die zur Orientierung geeignet sind und zur Auffindung neuer, für das Dissociationsproblem bemerkenswerter Tatsachen gedient hat, dass sie aber bisher höchstens vereinzelt und jedenfalls nicht nach der Methode von Herrn Jones eine Schätzung des Hydratationsgrades ermöglicht, auf welche ein erhebliches Gewicht nicht zu legen ist.

[1]) Diese Zeitschr. **52**, 224, 232 (1905); vergl. dazu Donnan, Diese Zeitschr. **53**, 317 (1905).

Studien über katalytische Razemisierung.

Von

Chr. Winther.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Inhalt:

I. Geschichtliches.

Es liegen in der Literatur eine grosse Fülle von Beobachtungen über Razemisierung vor, welche jedoch fast ausschliesslich rein präparativ behandelt worden sind. Nur vereinzelte Forscher, vor allem der Entdecker der ganzen Erscheinung, Pasteur, und nach ihm besonders Jungfleisch, haben es unternommen, die Bedingungen etwas näher zu erforschen, unter welchen die Razemisierung erfolgt, sowie ihre Abhängigkeit von der Temperatur, der Konzentration und von etwaigen Katalysatoren. Noch seltener sind die Versuche, den Vorgang kinetisch zu erforschen; die hierher gehörigen Arbeiten werden unten besprochen.

Unter Razemisierung wird hier die Umwandlung eines optisch aktiven Stoffes in einen isomeren, inaktiven Stoff verstanden. Indem das Hauptgewicht auf die Isomerie der beiden Stoffe gelegt wird, sind gleichzeitig alle solche Inaktivierungen ausgeschlossen, welche durch chemische Umwandlungen verursacht oder von solchen begleitet werden. Diese letztern Inaktivierungen sind überaus zahlreich und kommen fast immer dann vor, wenn ein optisch aktiver Stoff energische, chemische Eingriffe erleidet. Man denke nur an die gewöhnliche Bildungsweise der Halogenbernsteinsäuren, welche fast immer inaktiv herauskommen, und nur durch ganz besondere Kunstgriffe (Walden) in aktiver Form erhalten werden können; oder an die aus der Eiweisschemie wohlbekannte Tatsache, dass die Spaltungsprodukte der Proteïnstoffe bei energischer Spaltung inaktiv, bei einer gemässigten Behandlung aktiv sind.

Dagegen gibt es eine andere Gruppe von Umwandlungen, die mit einigem Recht unter die Razemisierungen gezählt werden könnten, in diese Gruppe jedoch nur selten hineingerechnet werden, weil ihre End-

produkte nicht inaktiv sind. Es sind dies z. B. die gegenseitigen Umwandlungen der Kohlenhydrate durch verdünnte Alkalien (Lobry de Bruyn) oder die gegenseitigen Umwandlungen der Hexonsäuren durch Erhitzen mit Pyridin (E. Fischer). Diese Umwandlungen, bei welchen die Razemisierung nur bei einem Teil der vorhandenen asymmetrischen Kohlenstoffatome vor sich geht, werden in der Regel als „partielle Razemisierungen“ zusammengefasst. Es würde von grossem Interesse sein, die Bedingungen für diese Umwandlungen näher zu erforschen, und namentlich die Verschiebung des Gleichgewichts mit den äussern Umständen zu bestimmen. Die bisher bekannten Beispiele dieser Gruppe sind aber sämtlich von so viel Zersetzungen und Nebenreaktionen begleitet, dass sie der kinetischen Behandlung unzugänglich sind.

Die folgenden Tabellen enthalten eine Übersicht über die bisher bekannten Razemisierungen. Die erste Tabelle enthält die Autorazemisierungen, die zweite, die durch Erhitzung allein bewirkte, die dritte, die durch Wasser oder Basen beschleunigte Razemisierungen, während die letzte Tabelle die andern Katalysen zusammenfasst.

Tabelle 1.

Autorazemisierungen.

Stoff	Literatur
d-Brombernsteinsäuredimethylester	Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **31,** 1416 (1898).
d-Brombernsteinsäurediäthylester	
d-Brombernsteinsäuredi-*i*-propylester	
d-Brompropionsäure-*i*-butylester	
d-Phenylbromessigsäuremethylester	
d-Phenylbromessigsäure-*i*-butylester	
d-Phenylbromessigsäure	
d-Nitroweinsäuredi-*i*-butylester	Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **35,** 4366 (1902).
Mono- und Dinatriumdiäthyltartrat	ter Braake, Rec. trav. chim. **21,** 155 (1902).
Mono- und Dikaliumdiäthyltartrat	
Benzylphenylallylmethylammoniumjodid	Pope and Harvey, Journ. Chem. Soc. **79,** 823.
Benzylphenyläthylmethylammoniumjodid	Jones, Journ. Chem. Soc. **85,** 229 (1904).
Limonenchlorhydrat	Wallach, Lieb. Ann. **270,** 189 (1892).

Tabelle 2.

Durch Erhitzen bewirkte Razemisierungen.

Stoff	Literatur
Amylbenzoat	Guye, Arch. phys. nat. Genève (3) **26,** 213 (1891).
Milchsäure	Strecker, Lieb. Ann. **105,** 313.

Stoff	Literatur
Phtalylleucin	Reese, Lieb. Ann. **242**, 9.
Mandelsäure	Lewkowitsch, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2722.
Pyroglutaminsäure	Menozzi, Appiani, Rend. 1893, II, 421; 1894, I, 40.
Weinsäure	Pasteur, Compt rend. **37**, 162. 192.
Limonen	Wallach, Lieb. Ann. **227**, 297; **270**, 190.
Fenchonoxim	Wallach, Lieb. Ann. **272**, 104; **276**, 317. Binz, Diese Zeitschr. **12**, 725 (1893).
Pulegon	Beckmann, Pleissner, Lieb. Ann. **262**, 20.
Methyläthyl-*n*-propylzinnjodid	Pope und Peachey, Proc. Chem. Soc. **16**, 42. 116.

Tabelle 3.

Katalysen durch Basen oder Wasser.

Stoff	Katalysator	Literatur
Amylalkohol	Natrium	LeBel, Guye, Gautier, Bull. Soc. Chim. (2) **25**, 545; (3) **11**, 1174.
		Frankland, Price, Journ. Chem. Soc. **71**, 255.
		Walden, Diese Zeitschr. **17**, 711 (1895).
	Kaliumhydroxyd	Erlenmeyer, Hell, Lieb. Ann. **160**, 303.
		Le Bel, Bull. Soc. Chim. (2) **25**, 199.
		Borucky, Dissertation Berlin 1886.
Leucin	Baryumhydroxyd	Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 135.
	Bleioxyd	E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2372.
Milchsäure	Kaliumhydroxyd	McKenzie, Thompson, Journ. Chem. Soc. **87**, 1019 (1905).
Mandelsäure	Kaliumhydroxyd	Holleman, Rec. trav. chim. **17**, 323.
Isopropylphenylglykolsäure	Wasser	Fileti, Journ. f. prakt. Chem. **46**, 561.
Pyroglutamid Glutaminsäure	Alkoh. Ammoniak	Menozzi, Appiani, Chem. Centralbl. 1891, I, 655.
	Baryumhydroxyd	Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **108**, 256.
		Menozzi, Appiani, Gazz. chim. ital. **24**, I, 370.
Weinsäure	Wasser	Jungfleisch, Bull. Soc. Chim. **18**, 203; **19**, 101; Jahresbericht 1872, 515.
		Dessaignes, Compt. rend. **55**, 769; Jahresbericht 1862, 305; 1865, 393. Bull. Soc. Chim. **5**, 356; (2) **3**, 34.

Stoff	Katalysator	Literatur
	Natriumhydroxyd	Meissner, Ber. d. d. chem Ges. 30, 1574 (1897).
		Holleman, Rec. tray. chim. 17, 66 (1898).
		Boeseken, Rec. trav. chim. 17, 224.
	Kaliumhydroxyd	Meissner, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1574.
	Tonerde	Jungfleisch, Compt. rend. 85, 805.
Cineol	Wasser	Rupe, Ronus, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3541.
d-Pyrrolidincarbonsäure	Baryt	E. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 151. 412.
Nikotinsalze	Wasser	Pictet, Rotschy, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2353.
Hyoscyamin	Basen	Will, Bredig, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 2795.
		Ladenburg, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 3070.
Scopolamin	Natriumhydroxyd	Gadamer, Arch. pharm. 239, 294.
Amygdalin	Alkalien	Walker, Proc. Chem. Soc. 18, 198.

Tabelle 4.

Andere Katalysen.

Valeriansäure	konz. Schwefelsäure	Erlenmeyer, Hell, Lieb. Ann. 160, 303.
Milchsäure	Essigsäure	Siegfried, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2716.
Mandelsäure	Salzsäure	Holleman, Rec trav. chim. 17, 323.
Leucin	Salzsäure	Röhmann, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1981.
Asparaginsäure	Salzsäure	Michael, Wing, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2984; 19, 62.
Weinsäure	Salzsäure Schwefelsäure	Dessaignes, Lieb. Ann. Suppl. 2, 244.
Pinen	Nitrosylchlorid	Wallach, Lieb. Ann. 252, 132; 258, 344.
Limonen	Salzsäure Schwefelsäure	Wallach, Lieb. Ann. 227, 283. 301; 239, 11; 252, 124.
Terpineol	alkoh. Schwefelsäure	Flawitzky, Ber. d. d. chem. Ges. 12, 2354
		Lafont, Ann. Chim. Phys. (6) 15, 205.
Pulegon	konz. Schwefelsäure	Beckmann, Pleissner, Lieb. Ann. 262, 20.
Kampfer	Aluminiumchlorid	Debierne, Compt. rend. 128, 1110.
Kampferoximhypobromit	konz. Salzsäure	Forster, Journ Chem. Soc. 75, 1145.

Geschwindigkeitsbestimmungen sind, soweit mir bekannt, nur mit Hyoscyamin, Amylalkohol, Weinsäure und Mandelsäure angestellt worden.

Die Razemisierung von Hyoscyamin durch Behandlung mit Basen verläuft nach Will und Bredig[1]) sehr genau als eine Reaktion erster Ordnung. Die Geschwindigkeit ist sehr nahe der Menge der Hydroxylionen proportional, dagegen von der Hyoscyaminmenge annähernd unabhängig.

Die Versuche von Borucki[2]) über Amylalkohol sind durch Erhitzen und darauffolgende Destillation des Alkohols mit festem Kaliumhydroxyd ausgeführt, wobei die Drehung des Alkohols nach jeder Destillation gemessen wurde. Aus diesen Drehungswerten und den entsprechenden Zeiten berechnen sich die folgenden Konstanten für einen Prozess erster Ordnung. Die Zeiten sind in Stunden gemessen.

t	k
0	—
30	0·00580
50	0·00607
70	0·00549
100	0·00504
115	0·00497
185	0·00479
265	0·00513
365	0·00537
465	0·00646

Die Zahlen ergeben eine so gute Konstanz, wie man es unter den gewählten Versuchsbedingungen erwarten kann.

Die Versuche von Holleman[3]) und Boeseken[4]) über Weinsäure und Mandelsäure sind durch Kochen dieser Säuren mit überschüssiger Natron-, resp. Kalilauge ausgeführt. Es hat jedoch keinen Sinn, die aus diesen Versuchen zu berechnenden Konstanten anzuführen, weil sie nichts weniger als konstant sind. Die Ursache hierfür ist sicher in der sehr langen Versuchszeit und der dadurch bewirkten Zersetzung der aktiven Säuren zu suchen.

II. Experimentelles.

Die Versuchsanordnung.

Sämtliche Versuche sind bei höhern Temperaturen, von 87—119° ausgeführt worden. Jeder aktive Stoff ist bei zwei verschiedenen Temperaturen untersucht worden, um eine annähernde Bestimmung des Temperaturkoeffizienten zu ermöglichen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2795.

[2]) Dissertation Berlin 1886.

[3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**, 66 (1898).

[4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**, 224.

Die Versuche bei 100° wurden in einem siedenden Wasserbad vorgenommen; alle andern Versuche in einem Thermostat nach Ostwald, welcher mit Paraffinöl gefüllt und mit einer Schutzkappe von Eisenblech umgeben war. Die Rührung erfolgte durch eine Mühle mit Glimmerblättern. Im Deckel befanden sich zehn unten geschlossene Röhren, welche mit Öl gefüllt und zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanzen bestimmt waren. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, zeigt es sich als unbedingt notwendig, dass die Behälter alle in der gleichen Höhe im Thermostat, also am einfachsten am Boden der Röhren angebracht wurden. Dasselbe gilt für die Versuche im Wasserbade, wo die Behälter vollständig im Wasser untergetaucht werden mussten. Der Thermoregulator war mit Glycerin gefüllt, auf welchen ein wenig Paraffinöl geschichtet wurde, um das Kriechen zwischen Quecksilber und der Glaswand möglichst zu verhindern.

Die Behälter für die zu untersuchenden Flüssigkeiten waren bei der Mandelsäure, wo das Material ziemlich schwierig zu beschaffen war, einfache Glasröhren, welche jedesmal zugeschmolzen wurden, um die Verdampfung vollständig zu verhindern. Für die Weinsäure wurden grössere, zylindrische Behälter (Inhalt ca. 15 ccm) verwendet, die mit einem angeschmolzenen, engern Rohre versehen waren, die zugeschmolzen wurden. Sämtliche Glasbehälter wurden jedesmal vor dem Gebrauch ausgedämpft.

Die Drehungsbestimmungen wurden bei 20° und Natriumlicht ausgeführt. Nur in vereinzelten Fällen, welche von besonderem Interesse erschienen, wurden die Drehungswinkel für mehrere Farben (mit Landoltschen Strahlenfiltern in der von mir[1]) geänderten Form) bestimmt. Eine Temperatur von $20^0 \pm 0{\cdot}2$, welche Genauigkeit für sämtliche Versuche ausreichend war, wurde in folgender einfachen Weise erhalten (siehe Fig. 1).

A ist ein Wasserdruckregulator mit Überlaufrohr *a*, der mit Leitungswasser gespeist wird. Im Ablaufrohre *b* ist ein Kapillarrohr *c* angebracht, wodurch die Geschwindigkeit des Wasserstroms konstant gehalten wird. Das Wasser tritt dann in ein spiralförmig aufgewundenes Messingrohr *d* ein, das in einem mit Thermoregulator versehenen Thermostaten *B* angebracht ist. Die Rührung wird einfach dadurch bewirkt, dass der Thermostatenbehälter eine zylindrische Scheidewand *e* enthält, welche so kurz ist, dass das Wasser im innern und äussern Raum sowohl oben wie unten frei kommuniziert. Wenn nun unter den etwas

[1]) Diese Zeitschr. **41**, 161 (1902).

nach oben gewölbten Boden eine spitze Flamme gestellt wird, so geht das Wasser im innern Raum nach oben, breitet sich aus und sinkt, wenn die Dimensionen richtig gewählt sind, im äussern Raum wieder nach unten, wodurch eine sehr brauchbare Rührung bewirkt wird. Die erwünschte Temperaturkonstanz wird jedoch, was ich besonders bemerken muss, nur dann erhalten, wenn das Wasser durch das Spiralrohr strömt, indem das unten eintretende, kalte Wasser zur Zirkulation des Thermostatenwassers beiträgt.

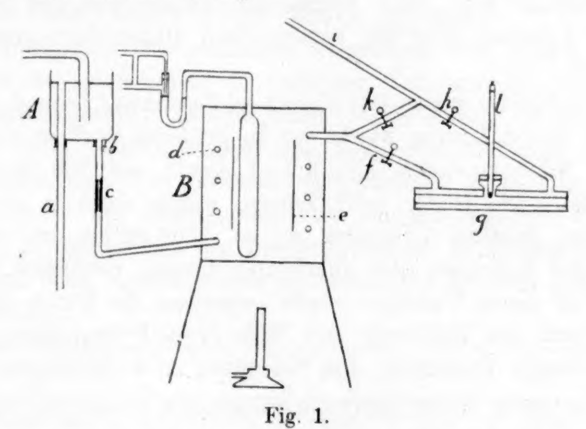


Fig. 1.

Vom Thermostat ab geht das Wasser durch den Kautschukschlauch *f* zum Polarisationsrohr *g*, dessen Wassermantel es durchströmt, um danach durch die Röhren *h* und *i* zum Ablauf zu gehen. Wenn eine Beobachtung fertig ist, werden die Quetschhähne *f* und *h* geschlossen, der Hahn *k* (der bisher geschlossen war) geöffnet, und das Wasser strömt jetzt mit derselben Geschwindigkeit und folglich auch mit derselben Temperatur wie früher durch die Röhre *k* und *i* zum Ablaufe. Das Polarisationsrohr kann dann weggenommen und durch ein anderes ersetzt werden, dessen Wassermantel dann gleich von einem Wasserstrom von der gewünschten Temperatur durchströmt wird.

Eine herausgegriffene Versuchsreihe zeigt folgendes. Es wurde um 9 Uhr angezündet. Die Temperatur im Polarisationsrohre war dann 11·5°. Danach waren zu den Zeiten die Temp.

Zeiten		Temp.
9h	13	20·0
9	33	20·35
10	15	19·85
10	45	20·00
11	06	20·20
11	45	19·95

u. s. w.

Vorläufige Versuche.

In der Hoffnung, einen spezifischen Katalysator für den Razemisierungsprozess auffinden zu können, wurde zunächst eine grosse Anzahl von Versuchen mit Weinsäure und verschiedenen Stoffen ausgeführt. Die Weinsäure wurde hierfür gewählt, weil sie in beliebigen Mengen rein zu beschaffen ist. Die hierdurch eventuell gefundenen Katalysatoren würden dann aller Wahrscheinlichkeit nach auch bei andern aktiven Stoffen wirksam sein, eine Auffassung, welche von den früher aufgestellten Tabellen über die katalytischen Razemisierungen sehr gestützt wird.

Die Weinsäure wurde fast überall in 2-normaler Lösung verwendet. In 25 ccm dieser Lösung wurde der zu prüfende Stoff in einer Menge von 1—5 Milliäquivalente, also 0·2—1 Äquiv. auf 100 Äquiv. Weinsäure gelöst. Die Hälfte jeder Lösung wurde dann in einem zugeschmolzenen Behälter 6 Stunden auf ca. 120° erhitzt und danach die Drehung mit derjenigen der unerhitzten Lösung verglichen. Bei dem grössten Teil dieser Versuche wurde ausserdem die Dichte der Lösung vor und nach der Erhitzung mit Hilfe eines Pyknometers gemessen, um eine etwaige Zersetzung der Weinsäure zu kontrollieren.

Die in dieser Weise geprüften Substanzen waren die folgenden:

Die Hydroxyde von *Na, Li, Al, Cd* und *Cu*.

Die Chloride von NH_4, *Cu* und *Cr*.

Die Sulfate von $\overset{II}{Fe}$, $\overset{III}{Fe}$, *Ni, Co, Mn* und *Cu* samt *Cr*-Alaun.

Die Trioxyde von *As, Mo* und *U*, samt $B(OH)_3$.

Methylaminchlorhydrat, Äthylendiaminbromhydrat, Anilinsulfat, Pyridin und Piperidin.

In keinem Falle war eine nachweisbare Wirkung vorhanden. In den Versuchen mit Kupfersalzen wurde bei der Erhitzung immer ein wenig Kuprooxyd ausgeschieden, wodurch eine geringe Abnahme der Drehung bewirkt wurde.

Um zu prüfen, ob vielleicht die feste Weinsäure leichter razemisierbar ist, wurde eine Reihe von Erhitzungen mit je 7·5 g Weinsäure, 2 g Wasser und 2 Milliäquivalente der folgenden Stoffe: *NaOH, NaBr*, $Sr(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, NH_4-Alaun, *Cr*-Alaun und $CuSO_4$ ausgeführt, aber wieder ohne Resultat.

Ein Versuch mit einer 5%igen Brechweinsteinlösung führte auch nicht zum Ziele.

Es wurde dann, in Erinnerung an die Versuche von Meissner

und Holleman[1]) dazu übergegangen, eine Lösung von normalem Natriumtartrat mit verschiedenen Zusätzen zu erhitzen. Ein etwaiger Katalysator konnte hier seine Wirkung weit leichter bemerkbar machen als in den sauren Weinsäurelösungen, die bei der Versuchstemperatur so weit von der spontanen Razemisierung entfernt sind. Weder eine neutrale Lösung von Natrium- noch Ammoniumtartrat zeigt unter den gewählten Umständen die geringste Razemisierung. Dasselbe gilt für das weinsaure Natrium nach dem Zusatze von ein wenig $CdSO_4$, NH_4-Alaun oder $FeSO_4$ oder von viel $NaNO_3$ (1 Äquiv.).

Sobald dagegen der geringste Überschuss von Natron zugesetzt wird, zeigt sich gleich eine je nach der Natronmenge grössere oder kleinere Razemisierung. Die folgende Tabelle enthält die dabei gefundenen Resultate. Oben sind die auf 5·75 g Natriumtartrat bezogenen Wassermengen (das Kristallwasser mitgerechnet) aufgeführt. In der ersten Spalte ist die Zusammensetzung der angewandten Mischungen aufgeführt, in den andern die Drehungsverluste in Prozenten vom ursprünglichen Wert, welche durch sechsstündiges Erhitzen auf 120° gefunden wurden.

	23 g	6·7 g	6 g	2 g
5·75 g Natriumtartrat + 0·1 g $NaOH$	1·6		11·0	22·3
„ „ + 0·5 „ „	9·6		43·1	
„ „ + 0·8 „ „	17·4			
„ „ + 1·4 „ „	36·2			
„ „ + 2·4 „ „	64·0	95·1		
„ „ + 4·0 „ „	88·2			
„ „ + 8·0 „ „	100			

Es zeigt sich hier noch ausgeprägter, als es früher bekannt war, dass die Konzentration einen sehr grossen Einfluss auf die Geschwindigkeit ausübt, ein Einfluss, welcher dem des Natronüberschusses nicht nachsteht.

Der Zusatz von 1 Äquiv. Natriumnitrat zu einer alkalischen Lösung verkleinert in geringem Grade die Geschwindigkeit.

In Anbetracht der später zu besprechenden Tatsachen, welche dafür sprechen, dass die Razemisierung in alkalischer Lösung wesentlich durch Komplexbildung zustande kommt, wurden dann auch solche Stoffe untersucht, welche in alkalischen Weinsäurelösungen komplexbildend wirken, nämlich *Al-*, *Fe-*, *Pb-*, *Cu-*, *Cd-*, *Zr-* und *U*-Salze, samt Bor-, Molybdän- und Wolframsäure.

$CdSO_4$ wird durch die Erhitzung (auf 120°) quantitativ gefällt,

[1]) Siehe die Tabelle 3, S. 468.

$FeSO_4$ teilweise, so dass aus der Abnahme der Drehung (Ferrosalze erhöhen die Drehung des weinsauren Natriums) nichts geschlossen werden kann. Ebenso wurde in den kupferhaltigen Lösungen immer etwas Kuprooxyd ausgeschieden; nach Entfernung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff konnte keine besondere Wirkung festgestellt werden. Borsäure und Bleisulfat wirken beide stark hemmend auf die Razemisierungsgeschwindigkeit ein. So war die Razemisierung ohne Borsäure 1·7 %, mit 0·5 Äquiv. Borsäure 0·6 %; ohne Bleisulfat 36 %, mit 0.5 Äquiv. Bleisulfat nur 12·9 %.

Die Aluminiumverbindungen verlangen eine besondere Besprechung.

Die Frage wurde zuerst von Jungfleisch[1]) berührt, der auf die katalysierende Fähigkeit des Aluminiums als Erklärung für die Bildung der Traubensäure bei der Weinsäuredarstellung hinwies. In den Weinsäuremutterlaugen hat er bis zu 11 % Tonerde gefunden. Bei einem Versuche, wo 64 g Weinsäure und 10 g Wasser mit oder ohne Zusatz von 6 g Aluminiumtartrat 48 Stunden auf 140° erhitzt wurden, erhielt der genannte Forscher ohne Aluminiumsalz 80 g Weinstein und 6 g mesoweinsaures Calcium, mit Aluminiumsalz 40 g Weinstein und 36 g mesoweinsaures Calcium, in letzterm Falle also eine bedeutend stärkere Razemisierung.

Dazu ist erstens zu bemerken, dass Jungfleisch die Traubensäure nicht bestimmt hat, weil, wie er sagt, ihre Menge sehr gering war. Woher dies abgeleitet ist, erhellt nicht aus der betreffenden Abhandlung. Nach den andern Arbeiten des genannten Forschers zu urteilen, hat er aber die Traubensäure durch direktes Auskristallisieren zu bestimmen gesucht (vergl. Holleman[2])), eine Methode, die bei kleinen Mengen sehr leicht negative Resultate ergeben kann. Ausserdem ist es von vornherein gar nicht sicher, dass die Weinsteinfällung nach der Erhitzung ein wirkliches Mass für die anwesende Weinsäuremenge ist. Wenn die Weinsäure bei der Erhitzung teilweise in eine sehr beständige, komplexe Aluminiumverbindung übergeführt wird, was nach meinen Versuchen (siehe unten) sicher geschieht, so wird sich nachher nur ein Teil derselben als Weinstein fällen lassen. Endlich sind die analytischen Resultate an sich ganz eigentümlich. Denn die 80 g Weinstein im Kontrollversuche entsprechen schon den 64 g Weinsäure, die verwendet wurden, so dass es nicht recht ersichtlich ist, woher die

---

[1]) Compt. rend. **85**, 806.

[2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**, 66.

3·7 g Weinsäure des mesoweinsauren Calciums stammen. Im zweiten Versuche (mit Aluminiumsalz) machen dagegen die gesamten, aus den Analyseprodukten berechneten Weinsäuremengen nur 54 g aus, während ca. 69 g verwendet wurden, so dass irgendwo ein grosser Verlust stattgefunden hat.

Diese Versuche sind somit nicht einwandfrei, weshalb ich wiederholt die Rolle des Aluminiums als Katalysator, sowohl in sauren, wie in neutralen, schwach und stark alkalischen Flüssigkeiten untersucht habe.

Mit kleinen Mengen von Ammoniumalaun erhielt ich überhaupt keine nachweisbare Wirkung. Es wurden dann je 2 Äquiv. Natriumtartrat mit 1 Äquiv. Aluminiumsulfat und wechselnde Mengen Natriumhydroxyd in so viel Wasser gelöst, dass die Lösungen in bezug auf Weinsäure 2-norm. waren; dann wurden die Lösungen 6 Stunden auf ca. 120° erhitzt. Die folgende Tabelle enthält die Versuchsresultate, und zwar: 1. die Nummer des Versuchs, 2. die Normalität des zugesetzten Natrons, 3. die Reaktion der Mischung. Die letzten Spalten enthalten die Drehungswinkel für Gelb und Dunkelblau vor und nach der Erhitzung samt den Differenzen zwischen beiden Drehungswerten.

Nr.	Natron	Reaktion	α gelb			α dunkelblau		
			vor	nach	Diff.	vor	nach	Diff.
1	0·000	stark sauer	1·27	1·67	— 0·40	2·74	3·36	— 0·62
2	0·005	sauer	1·16	1·52	— 0·36	2·65	3·08	— 0·43
3	0·025	sauer	1·27	1·58	— 0·31	2·82	3·28	— 0·46
4	0·500	schwach alkalisch	3·02	3·41	— 0·39	5·98	6·71	— 0·73
5	0·800	alkalisch	5·59	7·58	— 1·99	11·22	15·09	— 3·87

Es zeigt sich hier die ganz unerwartete Erscheinung, dass die Drehung, anstatt abzunehmen, bei der Erhitzung stark zugenommen hat. Dass dies auf einer Komplexbildung beruhen muss, ist wohl ohne weiteres einleuchtend. Schon vor der Erhitzung findet eine solche Komplexbildung statt, selbst in den stark sauren Lösungen, was sich durch die ungewöhnlich niedrigen Drehungswerte kundgibt. Selbst wenn die Hydrolyse des Aluminiumsulfats vollständig wäre, könnte somit beim ersten Versuche, wo gar kein Natron zugesetzt wurde, nur Natriumbitartrat gebildet werden, dessen Drehung hier ca. 4·2° sein würde, während nur 1·27° gemessen wurde.

Auch die Dispersionsverhältnisse deuten in dieselbe Richtung. Das Verhältnis $\alpha_{db} : \alpha_g$ ist für Natriumtartrat 1·78, für Natriumbitartrat 1·66[1]).

[1]) Nach Kümmell, Wied. Ann. **43,** 509 (1891) graphisch interpoliert.

Dagegen sind diese Verhältnisse für die hier besprochenen Lösungen 1, 2, 3, 4 und 5, resp. 2·16, 2·28, 2·22, 1·98 und 2·01, also von den oben angeführten sehr verschieden.

Die in der Kälte gebildete komplexe Verbindung hat somit eine weit geringere Drehung und eine bedeutend stärkere Dispersion als die einfachen weinsauren Salze; es ist zudem möglich, dass diese Verbindung an sich linksdrehend ist, was in Anbetracht der Analogie mit den komplexen Bleitartraten[1]) sehr wahrscheinlich ist.

Bei der Erhitzung steigt nun überall die Drehung, und gleichzeitig ändert sich die Dispersion mehr oder weniger. Die Verhältnisse $\alpha_{db} : \alpha_{g}$ sind nach der Erhitzung, resp. 2·01, 2·03, 2·08, 1·97 und 1·99, also überall kleiner als vorher. Schon die Drehungssteigerung zeigt, dass die hierbei gebildete komplexe Verbindung eine andere als die vorher anwesende ist. In den sauren Lösungen ist bei gewöhnlicher Temperatur wesentlich nur die letztgenannte, wenigerdrehende, stark dispergierende Verbindung vorhanden. In den alkalischen Lösungen bilden sich dagegen, wie die höhere Drehung und kleinere Dispersion zeigt, schon bei gewöhnlicher Temperatur beträchtliche Mengen der zweiten, höherdrehenden und schwächerdispergierenden Verbindung. Durch die Erhitzung nimmt überall die Menge der letztern zu. Dass die Dispersion der alkalischen Lösungen sich dabei sehr wenig ändert, lässt sich einfach so deuten, dass vor der Erhitzung nur ganz wenig von der wenigerdrehenden Verbindung vorhanden ist, deren grosse Dispersion dann mit der Dispersion des Natriumtartrats zusammen die gemessene mittlere Dispersion gibt. Bei der Erhitzung geht dann sowohl die genannte komplexe Verbindung, wie das Natriumtartrat teilweise in den höherdrehenden Komplex über, wodurch die Dispersion sehr wohl nahezu konstant bleiben kann. Bei der Erhitzung ändert sich auch der Titer der Lösungen, und zwar so, dass die sauren Lösungen stärker sauer, die schwach alkalische Lösung schwach sauer und die alkalische Lösung weniger alkalisch wird. Es wird also bei der Komplexbildung Base verbraucht. Es deutet dies darauf hin, dass der bei der Erhitzung gebildete Komplex durch Ersatz der alkoholischen Wasserstoffatome durch Aluminium zustande kommt. Die vor der Erhitzung in den sauren Lösungen stattfindende Komplexbildung wird dann wohl in der Carboxylgruppe ihren Sitz haben müssen[1]).

Diese Änderungen im Titer der Lösungen liessen sich auch dadurch erklären, dass der ursprünglich gebildete Komplex mit Aluminium

---

[1]) Kahlenberg, Diese Zeitschr. **17**, 577 (1895).

in der Carboxylgruppe bei der Erhitzung teilweise gespalten wurde, wodurch Aluminiumhydroxyd gebildet und eine entsprechende Säuremenge frei wurde. Es ist jedoch ganz unwahrscheinlich, dass diese Änderung nach der Erkaltung eine bleibende sein würde, so dass diese Auffassung sicher aufgegeben werden muss.

Die hier beschriebenen Versuche konnten wegen der dabei stattfindenden Drehungserhöhung gar nichts über die Frage aussagen, ob die Aluminiumverbindungen bei der Razemisierung katalytisch wirksam sind. Gleichzeitig mit der Komplexbildung könnte ja sehr wohl eine partielle Razemisierung stattgefunden haben, was erst durch eine genauere Untersuchung festgestellt werden konnte. Als im Laufe der Arbeit die hierzu notwendigen analytischen Methoden ausgearbeitet waren (siehe später), wurde diese Frage wieder aufgenommen.

Es wurden 5·875 g Kaliumtartrat mit 2·8 g kristallisiertem Aluminiumsulfat (0·5 Äquiv.) gemischt, mit Kalilauge so genau als möglich neutralisiert und auf 25 ccm aufgefüllt. Es schied sich hierbei ein Bodensatz aus, der abfiltriert wurde. Die Lösung ergab im 1 dm-Rohr ca. $\alpha_D^{20} = 9·92^0$, während eine gleichkonzentrierte Kaliumtartratlösung nur $\alpha_D^{20} = 6·60^0$ hat; es liegt somit eine ziemlich bedeutende Drehungserhöhung vor. Nach sechsstündigem Erhitzen auf 120° war $\alpha_D^{20} = 10·18^0$, hatte sich also um 0·26° erhöht. (Dass auch hier die Komplexbildung wesentlich beim alkoholischen Wasserstoff stattfindet, erhellt aus der Tatsache, dass die neutralisierten Lösungen durch Verdünnung deutlich alkalisch werden. Gleichzeitig nähern sich die Drehungen denjenigen der entsprechenden Kaliumtartratlösungen. So hatte die unerhitzte Lösung nach Verdünnung (10 g auf 25 g verdünnt) eine $\alpha_D^{20} = 2·97^0$, während aus der konzentrierten Lösung 3·97 berechnet wird (für Kaliumtartrat 2·66°). Die erhitzte Lösung ergab nach der gleichen Verdünnung $\alpha_D^{20} = 3·54^0$, während aus der konzentrierten Lösung 4·07° berechnet wird.

Um nun die eventuelle Razemisierung aufzudecken, wurden nach der später zu beschreibenden Methode die sauren Kaliumsalze dargestellt. Sie hatten aber hier einen ganz andern Habitus als gewöhnlich. Sie waren nämlich sehr fein verteilt, fast wie amorph und schleimig und wollten sich nicht klar absetzen. Der Weinstein aus der unerhitzten Lösung verbrauchte 14·5 ccm Natron, und die neutralisierte Lösung ergab $\alpha_D^{20} = 1·69^0$. Das Filtrat vom Weinstein wurde auf 50 ccm aufgefüllt und ergab im 2 dm-Rohr $\alpha_D^{2} = 0·33^0$. Die Fällung ist somit nicht vollständig, was auch schon von der Filtrierung gezeigt wird, indem eine entsprechende Menge Kaliumtartrat unter denselben Umständen so viel Weinstein ausscheidet, dass 15·3 ccm Natron verbraucht werden. Nach der

Erhitzung verbraucht der ausgeschiedene Weinstein 14·0 ccm Natron, und die Lösung hat $\alpha_D^{20} = 1{\cdot}60^0$. Das Filtrat vom Weinstein hatte, als es wie oben untersucht wurde, $\alpha_D^{20} = 0{\cdot}38^0$. Aus der annähernden Gleichheit der Verhältnisse 14·5 : 1·69 = 8·58 und 14·0 : 1·60 = 8·75 folgt, dass nur sehr wenig Traubensäure gebildet worden ist. Der sehr kleine Unterschied zwischen den beiden Natronmengen in Verbindung mit der etwas grössern Drehung des Weinsteinfiltrats in der erhitzten Lösung deutet darauf hin, dass der kleine Verlust von 0·5 ccm Natron auf Komplexbildung, nicht aber auf Razemisierung, zurückzuführen ist.

Um nun auch die Frage für alkalische Lösungen zu entscheiden, wurde eine Lösung von 4·875 g Kaliumtartrat und 4·8 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm durch mehrtägiges Stehen mit kristallisiertem Aluminiumsulfat gesättigt. Die Lösung hatte im 1 dm-Rohr $\alpha_D^{20} = 10{\cdot}02^0$, also eine bedeutende Erhöhung der Drehung (für Kaliumtartrat $\alpha_D^{20} = 4{\cdot}87^0$). Nach sechsstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade war α_D^{20} auf $9{\cdot}68^0$ gesunken. Gleichzeitig war der Titer der Lösung von 8·0 ccm Salpetersäure auf 7·8 ccm herabgegangen. Die sauren Kaliumsalze verbrauchten vor der Erhitzung 11·9 ccm Natron, nach der Erhitzung 8·0 ccm. Es waren hiernach 67·3% Weinsteinsäure + Traubensäure zurückgeblieben. Die Lösung des Weinsteins ergab jedoch $\alpha_D^{20} = 2{\cdot}09^0$, was bei ausschliesslicher Anwesenheit von Weinsäure einem Titer von 8·71 ccm Natron, also mehr als dem gefundenen, entspricht; die sauren Kaliumsalze sind somit nicht rein, und die Analyse ergibt keine sichere Beantwortung der aufgestellten Frage. Doch ergab eine gleichzeitig erhitzte alkalische Kaliumtartratlösung, deren Säuretiter 13·4 ccm war (gegen 8·0 ccm der aluminiumhaltigen Lösung) eine Razemisierung von nur 12·1%; und die davon dargestellten sauren Kaliumsalze verbrauchten 11·1 ccm Natron. Die weit geringere Menge Weinstein aus der weniger alkalischen, aluminiumhaltigen Lösung deutet darauf hin, dass das Aluminiumsalz tatsächlich katalytisch tätig gewesen ist; endgültig gelöst ist die Frage aber nicht, und sie lässt sich voraussichtlich nicht in dieser Weise lösen. Die Versuchsresultate von Jungfleisch (siehe S. 474) sind somit auch nicht einwandsfrei.

Um auch andere komplexbildende und drehungserhöhende Stoffe auf ihre katalytische Fähigkeit zu prüfen, habe ich sowohl Natrium- wie Kaliumtartrat mit Natron, resp. Kali und wechselnden Mengen von molybdänsaurem und wolframsaurem Salze, Zirkonverbindungen und Uranylnitrat vermischt und danach mehrere Stunden lang auf 100°, resp. 120° erhitzt. Mit Natriumtartrat, Natron und den Verbindungen von *Mo*, *W*, *Zr* und *U* erhielt ich überhaupt keine besondere Wirkung. Die Ver-

suche mit Kaliumtartrat und Kali ergaben beim sechsstündigen Erhitzen auf 100° die folgenden Resultate. Es wurden überall 4·875 g Kaliumtartrat und 4·8 g Kaliumhydroxyd mit der betreffenden Verbindung auf 25 ccm aufgefüllt. Eine Lösung mit 2·02 g Molybdänsäure ergab vor der Erhitzung im Laufe von mehrern Tagen (die Ausscheidung dauert sonst nur einige Stunden) nur eine 4·45 ccm Natron entsprechende Menge Weinstein (ohne Molybdänsäure verbraucht der Weinstein 12·8 ccm Natron). Die Drehung des neutralisierten Weinsteins war jedoch 1·16°, was 4·84 ccm Natron entspricht, so dass der Weinstein nicht rein war. Nach der Erhitzung schied sich ebenso langsam eine 2·1 ccm Natron entsprechende Menge Weinstein aus, dessen Drehung (nach Neutralisation) jedoch 2·29 ccm Natron entsprach. Gleichzeitig war die Drehung der ursprünglichen Lösung nur um 18·3% gesunken. In Anbetracht der schon gleich stattfindenden Komplexbildung lässt sich aus diesen Daten nichts über die katalytische Wirksamkeit der Molybdänsäure ableiten.

Vom Uranylnitrat wurde nur sehr wenig aufgelöst, und die Razemisierung war vollkommen normal.

Eine Lösung mit 2·2 g Zirkonoxychlorid ergab, auf die Drehung bezogen, eine Razemisierung von 20·1%, während die Drehung einer entsprechenden Lösung ohne Zirkon nur 11% abnahm. Der nach der Erhitzung dargestellte Weinstein verbrauchte 8·90 g Natron, was einer Razemisierung von 29% entspricht. Die Drehung des neutralisierten Weinsteins entsprach jedoch 10·6 g Natron, so dass die Verhältnisse auch hier durch Komplexbildung entstellt sind. —

Auch der Rolle des Lösungsmittels wurden einige Versuche gewidmet, indem entweder Isobutylalkohol (mit und ohne Natrium) oder Glycerin anstatt Wasser verwandt wurde. Die Resultate waren vollständig negativ.

Endlich wurde ein Versuch mit Radium gemacht, indem 0·0001 g Radiumbromid von einer Wirksamkeit von 40000 Uraneinheiten in eine Natriumtartratlösung geleitet und sechs Stunden auf 120° erhitzt wurde. Die Wirkung war absolut Null.

Das Versuchsmaterial.

Als es somit nicht gelungen war, einen spezifischen Katalysator aufzufinden, ging ich dazu über, die durch die Versuche Meissners und Hollemans bekannten Alkalikatalysen etwas näher zu untersuchen.

Als aktive Stoffe wurden hierfür Mandelsäure und Weinsäure gewählt. Die Mandelsäure wurde als Repräsentant für die „normale“ Razemisierung gewählt, wo die Umwandlung der aktiven Form direkt zur razemischen (oder entgegengesetzt aktiven) Form führt. Bei der Weinsäure, wo zwei inaktive Formen vorliegen, hat es ein besonderes Interesse, festzustellen, welche dieser Formen zuerst gebildet wird, und ob sie vielleicht gleichzeitig entstehen.

Es war ursprünglich meine Absicht, als Beispiel für einen autorazemisierenden Stoff das brombernsteinsäure Äthyl zu untersuchen. Laut brieflicher Mitteilung hat jedoch Prof. P. Walden selbst diese Untersuchung in Angriff genommen. Von den übrigen autorazemisierenden oder durch Erhitzung zu razemisierenden Stoffen eignet sich eigentlich keiner für eine kinetische Untersuchung, weil sie, soweit bekannt, entweder bei der Razemisierung zerstört oder polymerisiert werden oder auch so schwierig darzustellen sind, dass das für eine solche Untersuchung notwendige Material kaum beschafft werden kann; ich habe deshalb von der Untersuchung solcher Stoffe abgesehen.

Mandelsäure.

Über die Razemisierung dieser Säure liegt nur eine einzelne Versuchsreihe von Holleman[1]) vor. Die Säure wurde, mit überschüssiger Kalilauge versetzt, in einem Kupferkolben gekocht und erlitt dabei eine ziemlich schnelle Razemisierung; nach der Formel für Reaktionen erster Ordnung berechnet, geben die Zahlen jedoch keine genügende Konstanz.

Ich habe deshalb ihre Untersuchung aufgenommen. Die aktive (rechtsdrehende) Säure wurde nach der Methode von Rimbach[2]) dargestellt.

Es wurden für jede Versuchsreihe 2 g der aktiven Säure abgewogen, mit der betreffenden Menge Natrium-, resp. Kaliumhydroxyd versetzt und auf 10 ccm aufgefüllt. Es wurden dann acht Portionen von je 1 ccm in einseitig zugeschmolzene Glasröhren gebracht. Nach eventuellem Zusatz von Wasser (bei den verdünntern Lösungen) wurden die Röhren zugeschmolzen und im Wasserbad oder Thermostaten erhitzt. Der Inhalt der zu bestimmten Zeiten herausgenommenen und in kaltem Wasser schnell abgekühlten Röhre wurde dann in einem 10 ccm

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**, 323.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2385.

Messkolben gebracht, die Röhre mit titrierter Salzsäure und nachher mit ein wenig Wasser ausgespült und die alkalische Flüssigkeit mit titrierter Salzsäure (Phenolphtaleïn als Indikator) genau neutralisiert und auf 10 ccm aufgefüllt, wonach die Drehung in dem 1 dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht bestimmt wurde. Das an sich sehr unbequeme Arbeiten mit so kleinen Mengen war durch die Kostbarkeit des Materials geboten. Zur Beurteilung der Genauigkeit habe ich zweimal doppelte Bestimmungen ausgeführt, wobei die Versuchslösungen unabhängig voneinander dargestellt wurden. Die Resultate (siehe die Tabellen 2 und 2a sowie 4, 4a und 4b) zeigen, dass die hierbei benutzte Technik sehr brauchbar ist. Nur muss man sehr darauf achten, dass die Neutralisation mit Salzsäure sehr genau ausgeführt wird, weil selbst der geringste Überschuss von Säure eine entsprechende Menge Mandelsäure freimacht, deren Drehung weit grösser ist als die Drehung des mandelsauren Natriums, wodurch erhebliche Fehler verursacht werden können.

Die Überschüsse von Alkali wurden durch die zur Neutralisation verwendeten Säuremengen, die Menge der aktiven Mandelsäure durch die Drehung der neutralisierten Lösung gemessen.

Da die Mandelsäure bekanntlich bei höhern Temperaturen wenig beständig ist, wurden fast sämtliche Versuche bei ca. 100° — im siedenden Wasserbade — ausgeführt; zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurde dann noch eine Bestimmungsreihe in einem Thermostaten bei 87·3° gemacht.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

a die Normalität der Mandelsäure,
b die Normalität des überschüssigen Alkalis,
T die Temperatur,
t die Zeit in Minuten gemessen,
α der gemessene Drehungswinkel,
c die daraus berechnete Prozentmenge aktiver Säure,
k die Konstante $(\log c_0 - \log c) : t$, mit 100 multipliziert.

Die Versuche zeigen durchschnittlich eine sehr gute Konstanz bei der Berechnung als eine Reaktion erster Ordnung.

Die Fig. 2 enthält die betreffenden Daten. Abszissen sind die Überschüsse von Natron in Äquivalenten ausgedrückt, Ordinaten die Geschwindigkeitskonstanten. Die drei Kurven beziehen sich auf die Mandelsäurenormalitäten 1·32 (oberste Kurve), 0·66 (unterste Kurve) und 0·44 (mittlere Kurve).

Versuche mit Natron.

Versuch 1.

$a = 1{\cdot}32 \quad b = 0{\cdot}35$
$T = 99{\cdot}6$

Nr.	t	α	c	k
0	—	2·32	100	—
1	0	2·29	98·7	—
2	20	2·23	96·1	0·058
3	40	2·13	91·8	0·078
4	80	1·98	85·3	0·079
5	120	1·86	80·2	0·075
6	210	1·57	67·7	0·078
7	300	1·36	58·6	0·075
				0·074

Versuch 2.

$a = 1{\cdot}32 \quad b = 0{\cdot}70$
$T = 99{\cdot}4$

Nr.	t	α	c	k
0	—	2·31	100	—
1	0	2·23	96·5	—
2	15	2·09	90·5	0·188
3	30	1·98	85·7	0·172
4	60	1·74	75·3	0·180
5	90	1·53	66·2	0·182
6	150	1·18	51·1	0·184
7	210	0·96	41·6	0·174
8	300	0·65	28·1	0·178
				0·180

Versuch 2a.

$a = 1{\cdot}32 \quad b = 0{\cdot}71$
$T = 99{\cdot}7$

Nr.	t	α	c	k
0	—	2·38	100	—
1	0	(2·40)	—	—
2	15	2·18	91·2	—
3	30	2·05	85·8	0·178
4	60	1·83	76·6	0·169
5	90	1·47	61·5	0·228
6	150	1·23	51·5	0·184
7	210	0·97	40·6	0·180
8	300	0·70	29·3	0·173
				0·185

Versuch 3.

$a = 1{\cdot}32 \quad b = 1{\cdot}03$
$T = 99{\cdot}2$

Nr.	t	α	c	k
0	—	2·36	100	—
1	0	2·19	92·8	—
2	15	1·99	84·3	0·277
3	30	1·85	78·4	0·244
4	60	1·45	61·4	0·298
5	90	1·16	49·2	0·307
6	150	0·85	36·1	0·274
7	210	0·58	24·6	0·275
8	300	0·34	14·4	0·270
				0·278

Versuch 4.

$a = 1{\cdot}32 \quad b = 1{\cdot}28$
$T = 99{\cdot}7$

Nr.	t	α	c	k
0	—	2·41	100	—
1	0	2·17	90·0	—
2	15	1·91	79·2	0·370
3	30	1·67	69·3	0·380
4	60	1·33	55·2	0·355
5	90	0·94	39·0	0·404
6	150	0·59	24·5	0·378
7	210	0·34	14·1	0·385
8	300	0·17	7·1	0·370
				0·377

Versuch 4a.

$a = 1{\cdot}32 \quad b = 1{\cdot}31$
$T = 99{\cdot}3$

Nr.	t	α	c	k
0	—	2·41	100	—
1	0	2·21	92·5	—
2	15	1·97	82·4	0·335
3	30	1·70	71·1	0·381
4	60	1·26	53·6	0·395
5	90	1·04	43·5	0·364
6	150	0·55	23·0	0·403
7	210	0·35	14·7	0·380
8	300	0·28	11·7	0·299
				0·365

Versuch 4 b.

$a = 1{\cdot}32 \quad b = 1{\cdot}23$

$T = 99{\cdot}6$

Nr.	t	α	c	k
0	—	2·41	100	—
1	0	2·15	89·2	—
2	15	1·89	78·4	0·373
3	30	1·63	67·6	0·401
4	60	1·31	54·4	0·358
5	90	1·04	43·2	0·350
6	150	0·66	27·4	0·342
7	210	0·40	16·6	0·348
8	300	0·22	9·1	0·330
				0·357

Versuch 5.

$a = 1{\cdot}32 \quad b = 1{\cdot}85$

$T = 99{\cdot}3$

Nr.	t	α	c	k	
0	—	2·38	100	—	
1	0	2·08	87·4	—	
2	15	1·64	68·9	0·689	0·653 (Nr. 2–5)
3	30	1·32	55·5	0·659	
4	60	0·87	36·5	0·631	
5	90	0·56	23·5	0·633	
6	135	0·37	15·5	0·555	
7	195	0·17	7·1	0·558	
8	270	0·11	4·1	0·473	

Versuch 6.

$a = 0{\cdot}66 \quad b = 0{\cdot}63$

$T = 99{\cdot}5$

Nr.	t	α	c	k
0	—	2·33	100	—
1	0	2·21	94·8	—
2	15	2·13	91·4	0·107
3	30	2·05	88·0	0·109
4	60	1·87	80·2	0·121
5	90	1·73	74·2	0·118
6	150	1·47	69·2	0·118
7	210	1·25	53·6	0·118
8	300	0·97	41·6	0·119
				0·116

Versuch 7.

$a = 0{\cdot}66 \quad b = 1{\cdot}26$

$T = 99{\cdot}1$

Nr.	t	α	c	k
0	—	2·32	100	—
1	0	2·17	93·5	—
2	15	1·96	84·5	0·295
3	30	1·81	78·0	0·263
4	60	1·43	61·6	0·302
5	90	1·20	51·7	0·286
6	150	0·83	35·8	0·278
7	220	0·57	24·6	0·264
				0·281

Versuch 8.

$a = 0{\cdot}66 \quad b = 1{\cdot}91$

$T = 99{\cdot}6$

Nr.	t	α	c	k	
0	—	2·30	100	—	
1	0	2·06	89·6	—	
2	15	1·70	73·9	0·557	0·537 (Nr. 2–5)
3	30	1·44	62·6	0·518	
4	60	1·00	43·5	0·523	
5	90	0·66	28·7	0·550	
6	135	0·44	19·1	0·497	
7	195	0·22	9·6	0·498	
8	270	0·13	5·7	0·444	

Versuch 9.

$a = 0{\cdot}44 \quad b = 0{\cdot}42$

$T = 99{\cdot}2$

Nr.	t	α	c	k
0	—	2·35	100	—
1	0	2·32	98·7	—
2	30	2·19	93·2	0·084
3	60	2·09	88·9	0·076
4	100	2·00	85·1	0·065
5	150	1·82	77·5	0·070
6	210	1·60	68·1	0·077
7	270	1·48	63·0	0·072
8	360	1·28	54·5	0·072
				0·074

Versuch 10.

$a = 0{\cdot}44 \quad b = 0{\cdot}86$

$T = 99{\cdot}4$

Nr.	t	α	c	k
0	—	2·37	100	—
1	0	2·27	95·8	—
2	15	2·11	89·0	0·211
3	30	1·99	84·0	0·190
4	60	1·79	75·5	0·172
5	90	1·59	67·1	0·172
6	150	1·18	49·8	0·189
7	210	0·97	40·9	0·176
8	300	0·67	28·3	0·177
				0·184

Versuch 11.

$a = 0{\cdot}44 \quad b = 1{\cdot}26$

$T = 99{\cdot}6$

Nr.	t	α	c	k
0	—	2·33	100	—
1	0	2·18	93·6	—
2	15	1·95	83·7	0·323
3	30	1·78	76·4	0·294
4	60	1·46	62·7	0·290
5	90	1·17	50·2	0·300
6	150	0·81	34·8	0·287
7	210	0·56	24·0	0·281
8	300	0·31	13·3	0·282
				0·294

Versuch 12.

$a = 1{\cdot}32 \quad b = 1{\cdot}29$

$T = 87{\cdot}3$

Nr.	t	α	c	k
0	—	2·31	100	—
1	0	2·09	90·5	—
2	30	1·95	84·4	0·100
3	70	1·73	74·9	0·117
4	120	1·49	64·5	0·122
5	180	1·28	55·4	0·118
6	250	1·07	46·2	0·116
				0·115

Versuch mit Kali.

$a = 1{\cdot}32 \quad b = 1{\cdot}30$

$T = 99{\cdot}1$

Nr.	t	α	c	k
0	—	2·42	100	—
1	0	2·15	88·8	—
2	20	1·80	74·4	0·386
3	50	1·39	57·4	0·379
4	90	0·96	39·7	0·389
5	140	0·59	24·4	0·401
6	200	0·36	14·9	0·388
7	260	0·22	9·1	0·381
				0·387

Es zeigt sich hier die unerwartete Erscheinung, dass die Geschwindigkeit der Razemisierung mit der Mandelsäurekonzentration nur bis zu einer gewissen Grenze sinkt, um dann wieder zu steigen. Es wird dies auch von der folgenden kleinen Tabelle illustriert.

Nr.	a	b	k
4	1·32	1·28	0·377
7	0·66	1·26	0·281
11	0·44	1·26	0·294

Auf eine mögliche Ursache für diese sonderbare Erscheinung werde ich später zurückkommen.

Die Konzentration der Mandelsäure übt somit nur einen verhältnismässig kleinen Einfluss auf die Geschwindigkeit aus. Weit grösser ist der Einfluss der beiden andern Bestandteile, des Wassers und des Natrons. Die Bedeutung der Wassermenge zeigt sich z. B. in den folgenden Daten:

Nr.	a	b	k
4	1·32	1·28	0·377
6	0·66	0·63	0·116
9	0·44	0·42	0·074

Von der konzentriertesten Lösung ausgehend, sinkt also die Geschwindigkeit bei der Verdünnung auf das doppelte Volumen auf weniger als ein Drittel; dagegen übt die weitere Verdünnung einen weit geringern Einfluss aus.

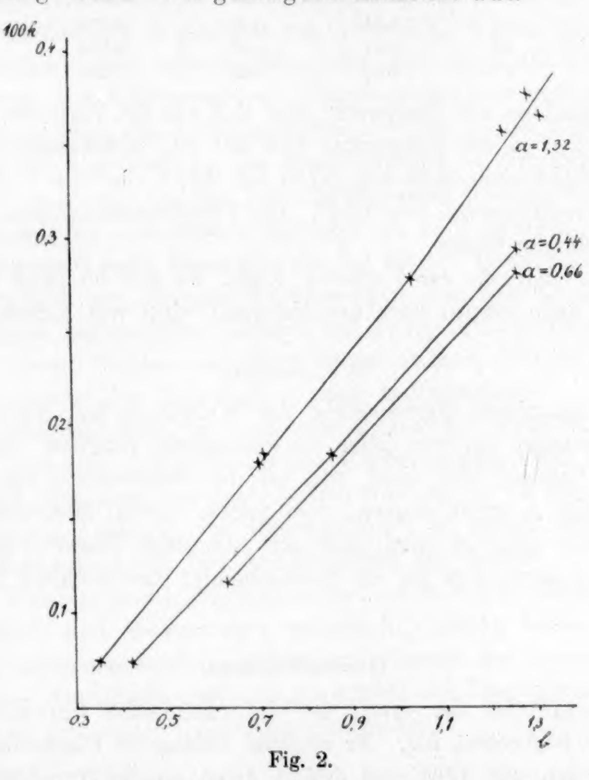


Fig. 2.

Fast ebenso stark ist der Einfluss des Natrons, welcher von der folgenden Tabelle auf Seite 486 illustriert wird.

Während die Überschüsse von Alkali in den Versuchen 1, 2, 3 und 4 sich wie 1 : 2 : 2·9 : 3·7 verhalten, steigen die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten wie 1 : 2·4 : 3·8 : 5·1. In den Versuchen 6 und 7 verhalten sich die Grössen b wie 1 : 2, die Grössen k wie 1 : 2·4. Endlich geben die drei letzten Versuche für die Alkalinormalitäten 1 : 2 : 3, für die Konstanten 1 : 2·5 : 4·0. Überall steigt somit die Geschwin-

digkeitskonstante weit schneller als der entsprechende Überschuss von Natron.

Nr.	*a*	*b*	*k*
1	1·32	0·35	0·074
2	1·32	0·70	0·180
3	1·32	1·03	0·278
4	1·32	1·28	0·377
6	0·66	0·63	0·116
7	0·66	1·26	0·281
9	0·44	0·42	0·074
10	0·44	0·86	0·184
11	0·44	1·26	0·294

Der Einfluss der Temperatur lässt sich aus den Versuchen 4 und 12 bestimmen. Von der Temperatur 87·3 auf 99·7 aufsteigend, wächst die Geschwindigkeitskonstante von 0·115 auf 0·377, also von 1 auf 3·3 für ein Temperaturintervall von 12·4°. Der Temperaturkoeffizient hat somit die gewöhnliche Grösse.

Beim Vergleich der Versuche 4 und 4a mit 13 zeigt sich, dass Kali sehr nahe ebenso stark razemisierend wirkt wie Natron.

Weinsäure.

Die razemische Umwandlung der Weinsäure hat, wie schon bebemerkt worden ist, von jeher ein besonderes Interesse beansprucht, weil der Vorgang hier nicht, wie bei der Mandelsäure, eindeutig ist. Es lässt sich a priori denken, dass primär sowohl Mesoweinsäure als Traubensäure gebildet wird, und die endgültige Beantwortung dieser Frage hat, namentlich für die Stereochemie, eine ziemlich grosse Bedeutung.

Geschichtliches.

Pasteur[1]) ist der erste, der die razemische Umwandlung der Weinsäure beobachtet hat. Er erhitzte weinsaures Cinchonin fünf bis sechs Stunden auf 170° und erhielt dabei sowohl Traubensäure wie Mesoweinsäure. Durch Erhitzen von traubensaurem Cinchonin auf dieselbe Temperatur hat er weiter konstatiert, dass sich die Traubensäure in bedeutendem Masse in Mesoweinsäure umwandelt. Das Cinchonin soll, nach Pasteur, nur die Zersetzung der Weinsäure verhindern, was aber nur teilweise gelingt.

Der nächste, welcher sich mit dieser Umwandlung beschäftigte, ist

[1]) Compt. rend. **37**, 162 (1853).

Dessaignes[1]). Er hat durch sehr langes Sieden (100—400 Stunden) von wässerigen Weinsäurelösungen mit Salzsäure ein wenig Traubensäure und Mesoweinsäure erhalten und dabei auch gefunden, dass Mesoweinsäure unter den gleichen Umständen ein wenig Traubensäure bildet. Endlich hat er trockne Weinsäure fünf Stunden auf 170—180° erhitzt und dabei ein wenig Mesosäure erhalten.

Keine von diesen Arbeiten hatte als Resultat eine brauchbare Darstellungsmethode für Traubensäure oder Mesoweinsäure ergeben. Erst die Arbeiten von Jungfleisch[2]) beseitigten diesen Mangel. Jungfleisch erhitzte die Weinsäure mit 10—15% Wasser auf 175° in 30—48 Stunden und erhielt dabei eine sehr reichliche Bildung von Traubensäure und Mesoweinsäure. Ausserdem zeigte er zum ersten Male sicher, was ja nach den vorhergehenden Arbeiten höchst wahrscheinlich war, dass die Umwandlung von Mesoweinsäure in Traubensäure und umgekehrt zu einem von der Zeit unabhängigen Gleichgewichtszustand führt. Wurde die Temperatur niedriger als 175° gehalten, so bildete sich anscheinend mehr Mesosäure als bei höhern Temperaturen. Auch die Anwendung von grössern Wassermengen schienen die Bildung der Mesosäure zu begünstigen. Endlich hat Jungfleisch die erste Katalyse auf diesem Gebiete entdeckt[3]), indem er fand, dass ein Zusatz von Aluminiumtartrat die Umwandlung stark beschleunigt[4]).

Die alkalische Katalyse wurde von Meissner[5]) entdeckt. Er zeigte, dass die Weinsäure durch Kochen mit überschüssigem Alkali sehr schnell razemisiert wird, und dass dabei Natron weit stärker als Kali wirkt. Die sehr schlechte Ausbeute von Mesoweinsäure ist wahrscheinlich in der spätern Behandlung des Reaktionsproduktes begründet[6]).

Die Katalyse durch überschüssiges Natron wurde dann weiter von Holleman[7]) und Boeseken[8]) untersucht, welche beide die ersten Geschwindigkeitsmessungen vornahmen, während der erstgenannte zugleich eine vorzügliche Darstellungsmethode von Traubensäure und Mesoweinsäure auf dieser Grundlage ausarbeitete.

---

[1]) Compt. rend. **42**, 491. 524 (1856). — Lieb. Ann. Suppl. **2**, 242 (1862). — Repert. de chimie pure 1863, 355. — Bull. soc. chim. **3**, 34 (1865).

[2]) Bull. soc. chim. **18**, 201 (1872); **19**, 99 (1873); **21**, 146 (1874): **30**, 190 (1878).

[3]) Bull. soc. chim. **30**, 190 (1878). — Compt. rend. **85**, 806.

[4]) Siehe jedoch S. 474ff.

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1574 (1897).

[6]) Siehe später S. 489.

[7]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**, 66 (1898).

[8]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**, 224 (1898).

Analytische Methode.

Die quantitative Untersuchung einer Mischung von Weinsäure, Traubensäure und Mesoweinsäure ist, wenn die drei Säuren in freiem Zustande vorliegen, eine ziemlich einfache Operation. Man kann entweder, wie Holleman[1]) es macht, die Lösung der Säuren bis zur beginnenden Kristallisation eindampfen, wonach die Traubensäure sich bis zum nächsten Tage quantitativ ausscheiden soll (was doch wohl ziemlich zweifelhaft erscheint), um dann nachher die Weinsäure als saures Kaliumsalz zu bestimmen, oder man kann, wie ter Braake es gemacht hat, die Weinsäure und Traubensäure auf einmal als saure Kaliumsalze ausscheiden, die Ausscheidung nachher wägen oder titrieren und die Drehung bestimmen. In beiden Fällen wird die Mesosäure als Calciumsalz gewogen.

Holleman hat z. B. 2 g von jeder der drei Säuren gemischt und danach gefunden: 2 g Traubensäure, 1·85 g Weinsäure und 2 g Mesosäure. Eine Mischung von 0·5 g Traubensäure, 5 g Weinsäure und 0·5 g Mesosäure ergab bei der Analyse 0·37 g Traubensäure, 4·8 g Weinsäure und 0·45 g Mesosäure.

Bedeutend besser sind die Resultate von ter Braake. In drei verschiedenen (durch teilweise Razemisierung dargestellten) Mischungen fand er in Prozenten:

Weinsäure	Traubensäure	Mesoweinsäure	Summe
27	43	33	103
10	45	45	100
49	16	35	100

Diese Resultate sind jedoch, wie ich nachher zeigen werde, sicher nicht einwandfrei, was die relativen Mengen von Weinsäure und Traubensäure betrifft.

Wenn die nötigen Korrekturen, wie es unten weiter ausgeführt wird, bekannt sind, vermag die Methode von ter Braake sehr genaue Resultate zu liefern. Die Hauptschwierigkeit liegt immer in der zweckmässigen Darstellung der freien Säuren. Für diese Zwecke sind im Laufe der Zeit verschiedene Salze benutzt worden. Holleman wendet die Calciumsalze an, welche jedoch den Nachteil haben, dass ihre Löslichkeiten allzu verschieden sind[2]), so dass die Säuregemenge in den verschiedenen Salzen nicht dieselbe Zusammensetzung haben wie in der ursprünglichen Lösung. Zudem wird mesoweinsaures Calcium

[1]) Rec. trav. chim. **21**, 155 (1900).

[2]) Brönsted, Zeitschr. f. analyt. Chemie **42**, 15.

sehr langsam ausgeschieden, und die nachfolgende Zersetzung mit Schwefelsäure und Alkohol ist umständlich und zeitraubend.

Weit besser eignen sich die Bleisalze, welche dann auch in der Regel benutzt werden, sowohl für die Darstellung der drei Weinsäuren wie auch für die Analyse ihrer Gemenge. Gewöhnlich findet man aber keine Angaben darüber, wie die Fällung bewirkt worden ist, was doch von der grössten Wichtigkeit ist. Sehr alt[1]) ist die Beobachtung, dass die in neutralen Tartratlösungen mit neutralen Bleisalzen erzeugten Fällungen von einer Mischung von Bleitartrat mit andern Salzen besteht, wobei aber nur ein Teil der Weinsäure gefällt wird. Auf dieser Erscheinung beruhen sicher die schlechten Ausbeuten, welche verschiedene Forscher erhalten haben. So hat Meissner[2]) von 1550 g Weinsäure durch Razemisierung mit Natron nur 20 g Mesosäure, also 1·3 % erhalten, während die Ausbeute nach meiner Erfahrung unweit 25 % liegt.

Bevor mir diese Schwierigkeit bekannt war, konnte ich mit den Bleisalzen keine guten Resultate erhalten und versuchte deshalb die Anwendung verschiedener anderer Salze, nämlich die Baryum- und Strontiumsalze mit nachheriger Zersetzung mit Schwefelsäure, und die Merkurosalze mit nachheriger Spaltung durch Salzsäure. Als keine dieser Methoden brauchbare Resultate lieferte, ging ich zu ganz andern Prinzipien für die Analyse über. Es wurde versucht, einen etwaigen Unterschied in der Löslichkeit von schwer löslichen Salzen der drei Weinsäuren elektrometrisch zu bestimmen. Es wurden dazu Lösungen der Natriumsalze der drei Säuren mit je einer Silber-, Kupfer- oder Quecksilberelektrode gegen eine Kalomelnormalelektrode geschaltet und dann die Elektroden durch Zusatz von Silbernitrat, Kupfersulfat oder Merkuronitrat in wechselnden Mengen depolarisiert. In sämtlichen Fällen bekam ich bestimmt gerichtete und einigermassen reproduzierbare Unterschiede zwischen den Lösungen und den drei Säuren. Die Unterschiede waren aber zu gering (0·002 bis 0·1 Volt), um als Grundlage für eine analytische Methode dienen zu können. Zudem wurden die Versuche in hohem Masse durch gewisse, von Komplexbildung herrührende, Übersättigungserscheinungen gestört. Diese Erscheinungen, welche sich namentlich bei den Kuprisalzen der Trauben- und Mesoweinsäure und den Merkurosalzen der Weinsäure und Mesosäure zeigten, bestanden darin, dass die durch Zusatz des Kupri- oder Merkurosalzes gleich hervorgebrachte Fällung sich wieder auflöste, und dass dann nach

[1]) z. B. Gmelin, Handbuch der organ. Chemie (4. Ausg.) **2**, 418.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1524.

einiger Zeit ein anderes Salz ausfiel. Bei dem Kuprisalz der Weinsäure dauerte es dagegen ziemlich lange, bis das gleich gebildete Salz vollständig ausgefällt war. Die Silbersalze, welche die grössten Differenzen aufwiesen, wurden sehr schnell im Lichte geschwärzt; dagegen sind die Merkurosalze sehr beständig.

Danach habe ich versucht, die Säuren durch Fällung als saure Cinchoninsalze zu bestimmen. Es zeigte sich hierbei, dass das saure Cinchoninsalz der Mesoweinsäure entweder ausserordentlich leichtlöslich oder auch zur Übersättigung besonders geneigt ist. Wenigstens ist es mir noch nicht gelungen, dieses Salz darzustellen. Es kommt somit nur auf die Konzentrationen der beiden andern Säuren an. Die neutralisierten Lösungen wurden mit einem Fünftel der äquivalenten Menge von saurem Cinchoninsulfat versetzt und nach erfolgter Impfung in geschlossenen Reagensgläsern 20 Stunden bei 25° geschüttelt. Das ursprünglich vorhandene Gleichgewicht zwischen Rechts- und Linksweinsäure (die Traubensäure als vollständig gespalten betrachtet) sollte sich dann wegen den ungleichen Löslichkeiten der beiden Cinchoninsalze verschieben, bis ein konstantes Verhältnis der beiden Säuren in der Lösung vorhanden war, und die in der Mutterlauge zurückbleibende Cinchoninmenge sollte nur von der gesamten Menge der genannten Säuren abhängig sein. Diese Cinchoninmenge wurde dann nach Übersättigung mit Ammoniak und Auflösen des Cinchonins in Schwefelsäure polarimetrisch bestimmt. Nach dieser Methode habe ich eine grosse Menge von Versuchen ausgeführt, ohne jedoch genügend konstante Resultate erhalten zu können.

Die Versuche über die Fällung der Bleisalze wurden dann wieder aufgenommen und führten endlich zum Ziele.

Um eine möglichst vollständige Fällung der Bleisalze zu erreichen, wobei man aber auch auf eine möglichst grobkristallinische Beschaffenheit des Niederschlages achten muss, ist es notwendig, dass die Lösung eine passende Menge freier Säure enthält. Nach verschiedenen Versuchen bin ich bei der folgenden Methode stehen geblieben.

Die alkalische Flüssigkeit (10 ccm) wird mit ca. 6-norm. Salpetersäure und Phenolphtaleïn als Indikator so genau wie möglich neutralisiert, indem das Ende der Neutralisation durch eine bedeutend schwächere Säure bewirkt wird. Die Flüssigkeit wird auf 25 ccm aufgefüllt und die Weinsäure polarimetrisch bestimmt. Danach wird zu 20 ccm der Flüssigkeit etwas mehr als die berechnete Menge Bleinitrat und darauf eine der Gesamtmenge von Weinsäure äquivalente Menge Essigsäure zugesetzt. Der anfänglich sehr voluminöse Niederschlag wird beim

Zusatz der Essigsäure ziemlich schnell grobkörnig und kristallinisch. Endlich wird mit Wasser auf ca. 100 ccm aufgefüllt. Die Bleisalze der Traubensäure und Weinsäure werden bei dieser Behandlung sehr schnell und vollständig ausgefällt. Zur vollständigen Fällung des mesoweinsauren Salzes muss aber die Mischung bis zum nächsten Tage unter zeitweiligem Rühren stehen. Der Niederschlag hat dann sein Volumen sehr stark vermindert.

Die Zerlegung der Bleisalze wird in der Regel mit Schwefelwasserstoff bewirkt, was ja insofern von Vorteil ist, als der Schwefelwasserstoffüberschuss nachher leicht zu entfernen ist. Für Massenanalysen ist diese Methode jedoch weniger geeignet, weil die vollständige Zersetzung ziemlich lange dauert; ich habe deshalb immer die Zerlegung mit Schwefelsäure bewirkt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird mit einem ganz kleinen Überschuss von ca. 6-norm. Schwefelsäure eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die Umsetzung erfolgt dann praktisch vollständig, was sich dadurch zeigt, dass das Bleisulfat sich nach Aufschütteln sehr schnell zu Boden setzt, so dass die obenstehende Flüssigkeit vollständig klar erscheint.

Danach wird die Flüssigkeit auf einem kleinen Filter in einen Messzylinder filtriert, abgesaugt und mit so viel Wasser gewaschen, dass das Filtrat insgesamt 20 ccm einnimmt. Nach erfolgter Durchmischung der Flüssigkeit wird die Hälfte derselben mit trocknem Kaliumcarbonat (Phenolphtaleïn als Indikator) genau neutralisiert, die andere Hälfte zugesetzt und die Mischung unter zeitweiligem Rühren bis zum nächsten Tage hingestellt. Die Fällung wird absichtlich in wässeriger anstatt alkoholischer Lösung vorgenommen, weil sonst, bei grossem Gehalt von Mesoweinsäure, etwas vom sauren Kaliumsalz dieser Säure mit gefällt werden kann.

Die sauren Kaliumsalze werden dann abgesaugt, mit zweimal 5 ccm Wasser gewaschen und danach mit ca. halbnormalem Natron und Phenolphtaleïn als Indikator in der Hitze titriert. Die Flüssigkeit wird dann mit einem Tropfen einer sehr verdünnten Essigsäure entfärbt, auf 25 ccm aufgefüllt und polarimetrisch untersucht.

Die Titrierung und die polarimetrische Untersuchung geben zusammen, wenn die nötigen Korrektionen angebracht werden, das Verhältnis zwischen Weinsäure und Traubensäure, wonach, weil die Menge der Weinsäure schon bekannt ist, die Traubensäuremenge berechnet werden kann. Die Mesoweinsäure habe ich nur in ganz vereinzelten Fällen als Calciumsalz bestimmt; als sich aber dabei zeigte, dass keine der drei Säuren unter den von mir innegehaltenen Versuchsbedingungen merk-

bar zersetzt wird, habe ich mich in allen übrigen Fällen damit begnügt, die Mesoweinsäure als Differenz anzunehmen.

Die hier beschriebene Analysenmethode hat für alle mit Natron ausgeführte Katalysen (und für eine einzelne der mit Kali gemachten) ausgezeichnete Dienste geleistet (die Belege folgen weiter unten). Als ich aber zum Kali als Katalysator überging, zeigte es sich bald, dass die Analysen hier weit schneller und zudem etwas genauer gemacht werden konnten.

Die Weinsäure wird, wie oben genau beschrieben, nach erfolgter Neutralisation polarimetrisch bestimmt. Danach wird zu 20 ccm der Flüssigkeit eine der Gesamtmenge von Weinsäure entsprechende (d. h. die Hälfte der äquivalenten) Menge von Essigsäure zugesetzt und die Mischung unter zeitweiligem Rühren bis zum nächsten Tage hingestellt. Wegen der grossen Menge von Kaliumionen scheiden sich die sauren Kaliumsalze hier so vollständig und sicher aus, dass schon die Titrierung als genügend genaues Mass für die Menge derselben dienen kann, wenn eine unter denselben Umständen mit reiner Weinsäure ausgeführte Bestimmung als Norm (100%) benutzt wird. Zur Kontrolle habe ich jedoch stets die mit Natron neutralisierten Kaliumsalze wie oben polarimetrisch bestimmt, und es zeigte sich dabei die unerwartete Erscheinung, dass die Zusammensetzung dieser Kaliumsalze in den meisten Fällen mehr oder weniger von derjenigen der ursprünglichen Lösung differierte, und zwar in gesetzmässiger Weise. Ähnliche Abweichungen hatte ich zwar schon bei den ursprünglichen Kontrollanalysen gefunden, hatte sie aber damals auf Unvollkommenheiten in der Analysenmethode geschoben. Jetzt kamen aber die Abweichungen so konstant wieder und waren so regelmässig über das ganze Gebiet verteilt, dass sie unzweifelhaft eine besondere Bedeutung haben. Die folgenden Tabellen erläutern das hier Gesagte. In sämtlichen Versuchen wurde eine Gesamtmenge Weinsäure (*d*-, *r*- und *i*-; die beiden letzten als wasserfrei berechnet) von 1·50 g verwendet. Es werden nur die berechneten und gefundenen Prozentmengen von Weinsäure und Traubensäure aufgeführt. Unter Traubensäure „gefunden“ bedeutet I die bei der Titrierung gefundenen, II die bei der nachherigen polarimetrischen Untersuchung bestimmten Mengen.

1. Künstlich hergestellte Gemenge.

(Es wurde stets ein Überschuss [4—6 Äquiv.] von Kali zugesetzt und dann nach obigem weitergearbeitet.)

Die drei letzten Kontrollanalysen wurden nach den Geschwindigkeitsmessungen ausgeführt, um sicher zu sein, dass die bei diesen Messungen

aufgefundenen Abweichungen nicht auf andern Faktoren beruhen. Die Übereinstimmung ist sehr gut.

Weinsäure		Traubensäure			
ber.	gef.	ber.	I gef.	II gef.	Diff. I—II
70·0	70·1	4·0	3·2	2·0	+ 1·2
36·0	36·0	30·0	30·7	30·8	— 0·1
10·0	10·6	50·0	50·5	114	— 63·5
33·0	33·6	33·0	34·1	37·5	— 3·4
70·0	69·7	4·0	3·5	2·5	+ 1·0

2. Teilweise razemisierte Weinsäure.

Die mit verschiedenen Überschüssen von Kali und verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen ausgeführten Geschwindigkeitsmessungen, insgesamt vier Reihen, ergaben die folgenden Werte.

I.

Weinsäure	Traubensäure		
gef.	I	II	Diff. I—II
96·5	1·5	1·1	+ 0·4
89·3	2·0	1·9	+ 0·1
78·4	3·3	2·0	+ 1·3
70·0	6·3	3·2	+ 3·1
55·2	13·5	9·9	+ 3·6
41·3	25·0	24·2	+ 0·8
35·8	29·5	31·4	— 1·9
25·7	41·5	50·0	— 8·5

II.

Weinsäure	Traubensäure		
gef.	I	II	Diff. I—II
92·7	1·8	0	+ 1·8
80·1	3·4	2·2	+ 1·2
61·8	9·7	6·6	+ 3·1
49·0	17·2	14·1	+ 3·1
30·0	32·7	32·5	+ 0·2
17·6	43·3	55·5	— 12·2
12·4	47·6	67·0	— 19·4
7·5	50·2	149	— 99

III.

Weinsäure	Traubensäure		
gef.	I	II	Diff. I—II
98·6	0	0	0
91·8	1·0	1·6	— 0·6
83·2	1·8	2·9	— 1·1
71·9	4·9	3·2	+ 1·7
58·3	12·2	8·9	+ 3·3
45·4	22·1	20·4	+ 1·7
41·7	25·4	—	—
29·6	37·3	37·6	— 0·3

IV.

Weinsäure	Traubensäure		
gef.	I	II	Diff. I—II
96·7	0·1	0·3	— 0·2
91·4	1·7	1·0	+ 0·7
84·8	2·3	2·0	+ 0·3
75·3	4·2	2·9	+ 1·3
62·7	8·4	5·5	+ 2·9
53·0	13·9	11·5	+ 2·4
46·4	19·5	19·1	+ 0·4
36·9	27·7	27·0	+ 0·7

Um nun auch die mit Natron erhaltenen Resultate, bei welchen nur die aus den Drehungen der sauren Kaliumsalze berechneten Prozentmenge (Spalte II entsprechend) vorliegen, korrigieren zu können, habe ich aus den obigen Tabellen die Quotienten aus den gefundenen Weinsäuremengen und den nach Spalte II gefundenen Traubensäuremengen

berechnet, welche mit den entsprechenden Differenzen I—II zusammen in der folgenden Tabelle aufgeführt sind. Die stark gedruckten Zahlen entstammen den Kontrollanalysen (siehe S. 493).

$\frac{d\text{-Säure}}{r\text{-Säure}}$	Diff. I—II	$\frac{d\text{-Säure}}{r\text{-Säure}}$	Diff. I—II
322	— 0·2	**5·6**	+ 3·6
91	+ 0·7	4·6	+ 2·4
88	+ 0·4	3·5	+ 3·1
57	— 0·6	2·4	+ 0·4
47	+ 0·1	2·2	+ 1·7
42	+ 0·3	1·7	+ 0·8
39	**+ 1·3**	1·4	+ 0·7
36	+ 1·2	**1·17**	— 0·1
35	+ 1·2	1·14	— **1·9**
29	— 1·1	0·92	+ 0·2
28	+ 1·0	**0·90**	— **3·4**
26	+ 1·3	0·79	— 0·3
22·5	+ 1·7	0·51	— 8·5
21·9	+ 3·1	0·32	— 12·2
11·4	+ 2·9	0·19	— 19·4
9·4	+ 3·1	**0·09**	— 63·5
6·6	+ 3·3	0·05	— 99

I—II.

Fig. 3a.

$\frac{d\text{-Säure}}{r\text{-Säure}}$

Fig. 3b.

$\frac{d\text{-Säure}}{r\text{-Säure}}$

Die Tabelle und die Fig. 3a (für die Quotienten von 42—0·9) und 3b (für die Quotienten von 0·9—0·05) zeigen, dass die Differenzen zwischen den Bestimmungen I und II mit ganz vereinzelten Ausnahmen einen sehr regelmässigen Gang besitzen, so dass es wohl angängig ist, diese Zahlen als wahre Korrektionen zu betrachten.

Mit Hilfe dieser Korrektionen, auf deren Ursache und Bedeutung ich hoffe, später zurückkommen zu können[1]), wird es jetzt möglich gemacht, die mit Überschuss von Natron versetzten (entweder künstlichen oder durch teilweise Razemisierung dargestellten) Gemenge der drei Weinsäuren richtig zu analysieren. Drei künstlich dargestellte Gemenge der drei Säuren, mit Überschuss (6 Äquiv.) von Natron versetzt, ergaben sodann die folgenden Resultate.

Weinsäure		Traubensäure		
ber.	gef.	ber.	gef. ohne Korr.	gef. mit Korr.
10	10·4	50	101	49·0
33	33·5	33	38·1	34·6
70	70·0	4	3·2	4·4

Bestimmung der Mesoweinsäure. In drei der früher aufgeführten Kontrollanalysen wurde die Mesoweinsäure als Calciumsalz bestimmt. Die Filtrate von den sauren Kaliumsalzen wurden mit verdünntem Natron genau neutralisiert, zum Sieden erhitzt, mit einem kleinen Überschuss von Calciumacetat versetzt und bis zum nächsten Tage hingestellt. Die Calciumsalze wurden dann abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Resultate sind:

Berechnet	40%	Mesoweinsäure.	Gefunden	37·6 und 42·3%
„	34%	„	„	34·1 „ 35·8%
„	26%	„	„	27·6%.

Hiernach wurden, um die Verluste bei der Razemisierung zu untersuchen, äquivalente Mengen von reiner Weinsäure, Traubensäure oder Mesoweinsäure mit verschiedenen Mengen von Wasser und Kali (den Geschwindigkeitsmessungen entsprechend) sechs Stunden auf 118° erhitzt und die Flüssigkeiten danach analysiert[2]). Es wurde gefunden:

---

[1]) So viel lässt sich jedenfalls sagen, dass sie nicht auf Drehungsanomalien beruhen.

[2]) Über die Bestimmung von Traubensäure und Mesoweinsäure, wenn keine Weinsäure zugegen ist, siehe S. 506.

Weinsäure				Traubensäure			
d- + *r*-Säure	Mesoweinsäure			*r*-Säure	Mesoweinsäure		
gef.	ber.	gef.	Diff.	gef.	ber.	gef.	Diff.
57·5	42·5	35·5	6·7	58·7	41·3	37·7	3·6
64·0	36·0	32·5	3·5	66·2	33·8	32·9	0·9
63·4	36·6	33·1	3·5	64·6	35·4	33·9	1·5

Mesoweinsäure			
r-Säure	Mesoweinsäure		
gef.	ber.	gef.	Diff.
58·3	41·7	38·3	3·4
63·9	36·1	35·0	1·1
60·6	39·4	36·3	3·1

Wie aus den Kontrollanalysen hervorgeht, ist die Genauigkeit, womit die Mesosäure nach dieser Methode bestimmt werden kann, nicht so gross, dass es sich lohnen würde, diese verhältnismässig kleinen Verluste in sämtlichen Proben zu bestimmen. Aus den drei letzten Tabellen geht hervor, dass die drei Säuren von den Verlusten einigermassen gleich getroffen werden.

Geschwindigkeitsmessungen.

A. Mit Natron.

Das für die Versuche benutzte Natriumhydroxyd war das Kahlbaumsche Präparat „e natrio". Es war nicht vollständig kohlensäurefrei. Als aber die Bestimmungen des Natronüberschusses durch direktes Titrieren mit Salpetersäure und mit Phenolphtaleïn als Indikator ausgeführt wurden, konnte der wahre Überschuss von Hydroxylionen mit genügender Annäherung ermittelt werden.

Es wurde für die Versuche das Natriumhydroxyd erst gelöst, nach erfolgter Abkühlung über das im Messkolben befindliche Natriumtartrat gegossen und umgeschüttelt, bis alles gelöst war, wonach auf 100 ccm aufgefüllt wurde. Hiervon wurden je 10 ccm in den kleinen Kolben abgemessen und die Kolben so schnell als möglich zugeschmolzen. Ausserdem wurde eine besondere Portion von 10 ccm gleich mit Salpetersäure neutralisiert, wodurch der Überschuss von Natron ermittelt wurde, und danach analysiert, um eine Grundzahl für die reine Weinsäure zu erhalten. Die andern Portionen, in der Regel acht, wurden dann im Thermostaten oder Wasserbade erhitzt. Zu bestimmten Zeiten wurden die Behälter herausgenommen und schnell abgekühlt. Bei den

Versuchen bei 118° wurde diese Abkühlung, um das Springen der Behälter zu verhindern, in zwei Stufen geteilt, indem die Behälter erst in ein auf ca. 70° gehaltenes Wasserbad und dann, nach einer Minute, in kaltes Wasser gebracht wurden.

Die abgekühlten Flüssigkeiten wurden dann neutralisiert und analysiert.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

a	die Konzentration der Weinsäure in g-Mol pro Liter,
b	die Konzentration des Natronüberschusses in g-Mol pro Liter,
T	die Temperatur,
Nr.	die Nummer der Proben,
t	die Zeiten in Minuten,
α	den Drehungswinkel der neutralisierten und auf 25 ccm aufgefüllten Proben in 2 dcm Rohr,
d	die daraus berechneten Prozentmengen von Weinsäure,
r	die durch Analyse gefundenen (korrigierten) Prozentmengen von Traubensäure,
i	die als Differenz gefundene Prozentmenge von Mesoweinsäure,
k_1	die Konstante $(\log d_0 - \log d):t$, mit 100 multipliziert,
$k_2 + k_3$	die aus dem (graphisch interpolierten) Gleichgewicht berechnete Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion:

$$d\text{-Säure} + r\text{-Säure} \rightleftarrows i\text{-Säure},$$

mit 100 multipliziert.

β das dabei benutzte Gleichgewichtsverhältnis.

Versuch 1.

$a = 1$ $b = 1{\cdot}93$ $T = 118{\cdot}7$

Nr.	t	α	d	r	i	k_1	$k_2 + k_3$
0	—	4·71	100	—	—	—	—
1	0	4·50	95·5	0·3	4·2	—	—
2	45	4·09	86·8	1·3	11·9	0·092	0·278
3	90	3·61	76·6	5·2	18·2	0·106	0·236
4	135	3·15	66·9	8·7	24·4	0·115	0·343
5	195	2·83	60·1	12·1	27·8	0·103	0·324
6	255	2·54	53·9	15·7	30·4	0·097	0·324
7	405	1·96	41·6	26·9	31·5	0·089	0·233
						0·100	0·290

$\beta = 0{\cdot}350$

Versuch 2.

$a = 1$ $b = 3.85$ $T = 118.3$

Nr.	t	a	d	r	i	k_1	$k_2 + k_3$
0	—	4·67	100	—	—	—	—
1	0	4·23	90·6	3·2	6·2	—	—
2	20	3·76	80·9	4·6	14·5	0·244	0·612
3	50	3·13	67·0	7·1	25·9	0·262	0·760
4	90	2·43	52·0	14·0	34·0	0·267	0·834
5	150	1·76	37·7	26·0	36·3	0·254	0·641
6	210	1·23	26·3	33·2	40·5	0·255	—
7	300	0·54	11·6	—	—	0·298	—
8	390	0·40	8·6	—	—	0·263	—
						0·263	0·712

$\beta = 0.400$

Versuch 3.

$a = 1$ $b = 5.79$ $T = 118.4$

Nr.	t	a	d	r	i	k_1	$k_2 + k_3$
0	—	4·56	100	—	—	—	—
1	0	4·22	92·5	2·5	5·0	—	—
2	15	3·73	81·8	3·8	14·4	0·357	0·877
3	35	3·28	71·9	6·7	21·4	0·313	0·754
4	60	2·50	54·8	10·5	34·7	0·379	1·261
5	90	1·78	39·0	25·4	35·6	0·417	0·916
6	130	1·31	28·7	30·6	40·7	0·391	0·830
7	180	0·73	16·0	50·8	33·2	0·423	—
8	240	0·59	12·9	—	—	0·356	—
						0·377	0·927

$\beta = 0.411$

Versuch 4.

$a = 0.67$ $b = 3.77$ $T = 118.5$

Nr.	t	a	d	r	i	k_1	$k_2 + k_3$
0	—	4·57	100	—	—	—	—
1	0	4·40	96·3	0·5	3·2	—	—
2	20	3·97	86·9	1·1	12·0	0·224	0·593
3	50	3·54	77·5	3·7	18·8	0·189	0·479
4	90	2·63	57·6	6·2	36·2	0·248	(1·098)
5	140	2·16	47·4	11·3	40·3	0·221	—
6	200	1·63	35·7	27·1	37·2	0·216	0·560
7	260	0·92	20·1	40·7	39·2	0·261	0·640
8	330	0·84	18·4	—	—	0·218	—
						0·225	0·568

$\beta = 0.400$

Versuch 5.

$a = 0{\cdot}33$ $b = 1{\cdot}97$ $T = 118{\cdot}3$

Nr.	t	α	d	r	i	k_1	$k_2 + k_3$
0	—	2·32	100	—	—	—	—
1	0	2·29	98·7	0	1·3	—	—
2	45	2·16	93·1	1·9	5·0	0·056	(0·097)
3	90	2·08	89·7	—	—	0·046	—
4	165	1·78	76·7	3·9	19·4	0·066	0·166
5	225	1·63	76·3	5·5	24·2	0·066	0·173
6	285	1·51	65·1	7·8	27·1	0·063	0·167
7	360	1·18	50·9	—	—	0·080	—
8	450	1·20	51·7	13·3	35·0	0·062	0·198
						0·063	0·176

$\beta = 0{\cdot}400$

Versuch 6.

$a = 0{\cdot}33$ $b = 3{\cdot}81$ $T = 118{\cdot}1$

Nr.	t	α	d	r	i	k_1	$k_2 + k_3$
0	—	2·30	100	—	—	—	—
1	0	2·23	97·1	1·2	1·7	—	—
2	20	2·05	89·0	3·2	7·8	0·189	0·360
3	50	1·81	78·8	5·3	15·9	0·181	0·396
4	90	1·47	64·1	7·4	28·5	0·201	0·577
5	140	1·10	47·7	17·6	34·7	0·220	0·611
6	200	0·91	39·8	19·1	41·1	0·194	—
7	260	0·68	29·7	21·9	48·4	0·198	—
8	330	0·49	21·2	45·1	33·7	0·200	—
						0·198	0·486

$\beta = 0{\cdot}400$

Versuch 7.

$a = 1$ $b = 5{\cdot}79$ $T = 99{\cdot}7$

Nr.	t	α	d	r	i	k_1	$k_2 + k_3$
0	—	4·54	100	—	—	—	—
1	0	4·46	98·2	0·3	1·5	—	—
2	20	4·31	94·9	1·6	3·5	0·074	0·123
3	50	4·05	89·2	4·8	6·0	0·084	0·114
4	90	3·83	84·4	3·8	11·8	0·073	0·160
5	140	3·53	77·7	5·4	16·9	0·073	0·170
6	200	3·19	70·3	5·7	24·0	0·073	0·208
7	270	2·86	63·0	12·3	24·7	0·071	0·162
8	350	2·47	54·4	17·6	28·0	0·073	0·161
						0·074	0·159

$\beta = 0{\cdot}380$

Zur Beurteilung der Fehler, womit die Geschwindigkeitsmessungen behaftet sind, habe ich noch zwei Messungen gemacht, wobei jedoch nur die Weinsäure bestimmt wurde.

Versuch 8.

$a = 1$ $b = 1{\cdot}93$ $T = 118{\cdot}2$

Nr.	t	α	d	k_1
0	—	4·70	100	—
1	0	4·61	98·1	—
2	45	4·17	88·7	0·097
3	90	3·72	79·1	0·104
4	150	3·27	69·6	0·099
5	240	2·62	55·7	0·102
6	330	2·38	50·6	0·087
				0·098

Versuch 9.

$a = 1$ $b = 5{\cdot}84$ $T = 99{\cdot}5$

Nr.	t	α	d	k_1
0	—	4·54	100	—
1	0	4·48	98·7	—
2	20	4·32	95·1	0·079
3	50	4·14	91·2	0·069
4	90	3·90	85·9	0·067
5	140	3·62	79·7	0·066
6	200	3·28	72·2	0·068
7	270	2·93	64·5	0·068
8	350	2·54	55·9	0·070
				0·070

Versuch 8 ($k_1 = 0{\cdot}098$) ist sehr nahe unter denselben Bedingungen wie Versuch 1 ($k_1 = 0{\cdot}100$) ausgeführt; Versuch 9 ($k = 0{\cdot}070$) entspricht fast vollständig Versuch 7 ($k = 0{\cdot}074$). Die Übereinstimmung ist somit sehr befriedigend.

Ehe ich zur Behandlung der erhaltenen Geschwindigkeitswerte übergehe, will ich nur bemerken, dass nach diesen Versuchen, in Übereinstimmung mit dem Resultate von Th. Thomsen[1]), die Drehung des Natriumtartrats durch Zusatz von Natriumnitrat ein wenig vermindert wird. Die Drehungswinkel gehen von $4{\cdot}71^0$ für $b = 1{\cdot}93$ bis auf $4{\cdot}54$ bis $4{\cdot}56^0$ für $b = 5{\cdot}79$ ganz regelmässig herab, und dasselbe gilt für die verdünntern Lösungen.

In sämtlichen Versuchen zeigt die praktisch genügende Konstanz von k_1, dass auch diese Razemisierung nach der ersten Ordnung verläuft. Auch die Grösse $k_2 + k_3$ verläuft (mit Ausnahme von Versuch 6) so nahe konstant, wie man es nach den experimentellen Schwierigkeiten, namentlich denjenigen der Analyse, erwarten darf, so dass auch die gegenseitige Umwandlung von Traubensäure und Mesoweinsäure als Reaktionen erster Ordnung (mit Gegenreaktion) aufzufassen sind, was übrigens später noch ausführlicher gezeigt werden wird[2]).

Die folgende Tabelle enthält die molekularen Konzentrationen des Natriumtartrats (a) und des Natronüberschusses (b) samt den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten (k_1) für die Versuche 1—6 und 8, welche bei sehr nahe derselben Temperatur ($118{\cdot}1$—$118{\cdot}7^0$) ausgeführt wurden.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **34,** 83.

[2]) Siehe S. **507ff.**

Nr.	a	b	k_1
1, 8	1	1·93	0·099
2	1	3·85	0·263
3	1	5·79	0·377
4	0·67	3·77	0·225
5	0·33	1·97	0·063
6	0·33	3·81	0·198

Es ergibt sich hieraus, dass die Geschwindigkeit gegen äussere Einflüsse sehr empfindlich ist.

Bei der gleichen Weinsäuremenge verhalten sich die Natronüberschüsse der Versuche 1, 2 und 3 wie 1 : 2 : 3, die Geschwindigkeitskonstanten wie 1 : 2·66 : 3·81. In den Versuchen 5 und 6 verhalten sich die Grössen b wie 1 : 1·93, die k_1 wie 1 : 3·14. Bei gleichbleibender Konzentration der Weinsäure steigen somit die Geschwindigkeitskonstanten stärker als der Überschuss vom Natron, und die Steigerung ist um so grösser, je geringer die Konzentration der Weinsäure ist.

In den Versuchen 5, 4 und 3 ist überall praktisch dasselbe Verhältnis zwischen Natriumtartrat und Natronüberschuss. Die Gesamtkonzentrationen verhalten sich wie 1 : 2 : 3, die Grössen k_1 dagegen wie 1 : 3·57 : 5·98. Bei gleichbleibendem Verhältnis zwischen Natriumtartrat und Natron wächst somit die Geschwindigkeitskonstante weit stärker als die Konzentration.

Endlich haben die Versuche 6, 4 und 2 sehr nahe denselben Überschuss an Natron, während die Konzentrationen der Weinsäure sich wie 1 : 2 : 3 verhalten. Die Grössen k_1 verhalten sich wie 1 : 1·14 : 1·33. Bei gleichbleibendem Natronüberschuss steigen somit die Geschwindigkeitskonstanten weit langsamer als die Konzentrationen der Weinsäure.

Die beiden ersten Gesetzmässigkeiten sind den bei der Mandelsäure gefundenen vollkommen analog. Auch die dritte Gesetzmässigkeit findet sich bei der Mandelsäure wieder, nur dass hier der Einfluss der Säurekonzentration auf die Geschwindigkeit nicht so einfach wie bei der Weinsäure verläuft. Die beiden Razemisierungen folgen somit denselben Gesetzen und werden wohl eine gemeinsame Ursache haben.

Der Temperaturkoeffizient kann aus den Versuchen 3 und 7 (resp. 9) bestimmt werden. Es ergibt sich (siehe nächste Seite)

eine Temperaturdifferenz von 18·8°, dass eine Steigerung der Konstante von 1 auf 5·2 bedingt. Der Temperaturkoeffizient ist somit von der gewöhnlichen Grösse.

Nr.	T	k_1
3	118·4	0·377
7 9	99·6	0·072

B. Mit Kali.

Das verwendete Kaliumhydroxyd war das Kahlbaumsche Präparat „mit Alkohol gereinigt". Es war ziemlich kohlensäurefrei, enthielt aber ein wenig Kaliumsalz, das jedoch, nachden vor liegenden Versuchen zu urteilen, fast ohne Einwirkung auf die Razemisierungsgeschwindigkeit ist. Der Überschuss von Kali wurde auch hier überall durch Titrieren mit Salpetersäure bestimmt.

Die Versuche wurden ganz wie die obigen angestellt und die Analysen nach der vorher beschriebenen Methode ausgeführt. Nur die Proben der ersten Versuchsreihe (Versuch 10) wurden nach der bei der Natronkatalyse üblichen Methode analysiert, weil die einfachere Methode damals noch nicht ausgearbeitet war.

Die Tabellen entsprechen vollkommen den vorigen.

Versuch 10. $a = 1$ $b = 3·40$ $T = 118·1$

m	t	α	d	r	i	k_1	$k_2 + k_3$
0	—	5·32	100	—	—	—	—
1	0	5·17	97·2	0·3	2·5	—	—
2	20	4·82	90·6	1·0	8·4	0·151	0·372
3	40	4·56	85·7	1·3	13·0	0·136	0·356
4	70	3·98	74·8	1·3	23·9	0·162	0·525
5	110	3·57	67·1	4·1	28·8	0·146	0·477
6	160	3·08	57·9	10·3	31·8	0·141	0·412
7	220	2·72	51·1	22·8	26·3	0·127	0·199
8	310	1·89	35·5	28·9	35·6	0·141	0·300
						0·143	0·377

$\beta = 0·400.$

Versuch 11.

$a = 1$ $b = 4·00$ $T = 117·6$

Nr.	t	α	d	r	i	k_1	$k_2 + k_3$
0	—	5·33	100	—	—	—	—
1	0	5·14	96·5	1·5	2·0	—	—
2	20	4·76	89·3	2·0	8·7	0·167	0·441
3	50	4·18	78·4	3·3	18·3	0·180	0·514
4	90	3·73	70·0	6·3	23·7	0·155	0·436
5	140	2·94	55·2	13·5	31·3	0·173	0·504
6	200	2·20	41·3	25·0	33·7	0·184	0·441
7	260	1·91	35·8	29·5	34·7	0·165	0·378
8	320	1·37	25·7	41·5	32·8	0·179	—
						0·172	0·452

$\beta = 0·385$

Versuch 12.

$a = 1$			$b = 5.69$		$T = 118.8$		
Nr.	t	α	d	r	i	k_1	$k_2 + k_3$
0	—	5.47	100	—	—	—	—
1	0	5.07	92.7	1.8	5.5	—	—
2	20	4.38	80.1	3.4	16.5	0.318	0.833
3	50	3.38	61.8	9.7	28.5	0.352	0.954
4	90	2.68	49.0	17.2	33.8	0.308	0.828
5	140	1.64	30.0	32.7	37.3	0.350	0.791
6	200	0.96	17.6	43.3	39.1	0.361	0.792
7	260	0.68	12.4	47.6	40.0	0.336	—
8	320	0.41	7.5	50.2	42.3	0.341	—
						0.338	0.840

$\beta = 0.400$

Versuch 13.

$a = 0.67$			$b = 3.81$		$T = 118.6$		
Nr.	t	α	d	r	i	k_1	$k_2 + k_3$
0	—	5.37	100	—	—	—	—
1	0	5.29	98.6	0	1.4	—	—
2	20	4.93	91.8	1.0	7.2	0.155	0.386
3	50	4.47	83.2	1.8	15.0	0.147	0.418
4	90	3.86	71.9	4.9	23.2	0.152	0.457
5	140	3.13	58.3	12.2	29.5	0.163	0.483
6	200	2.44	45.4	22.1	32.5	0.168	0.449
7	260	2.24	41.7	25.4	32.9	0.144	0.361
8	320	1.59	29.6	37.3	33.1	0.163	0.300
						0.156	0.408

$\beta = 0.370$

Versuch 14.

$a = 1$			$b = 5.69$		$T = 107.1$		
Nr.	t	α	d	r	i	k_1	$k_2 + k_3$
0	—	5.47	100	—	—	—	—
1	0	5.29	96.7	0.1	3.2	—	—
2	20	5.00	91.4	1.7	6.9	0.123	0.237
3	50	4.64	84.8	2.3	12.9	0.114	0.274
4	90	4.12	75.3	4.2	20.5	0.121	0.318
5	140	3.43	62.7	8.4	28.9	0.134	0.393
6	200	2.90	53.0	13.9	33.1	0.131	0.392
7	260	2.54	46.4	19.5	34.1	0.123	0.332
8	320	2.02	36.9	27.7	35.4	0.131	0.320
						0.125	0.324

Aus den Anfangsdrehungen ergibt sich, dass die Drehung des Kaliumtartrats durch Zusatz von Kaliumnitrat ein wenig erhöht wird (von 5.32 auf 5.47).

Auch hier zeigt die Konstanz der Geschwindigkeitskoeffizienten, sowohl k_1 als $k_2 + k_3$, dass die Razemisierung und die gegenseitige Umwandlung der Traubensäure und Mesoweinsäure beide Reaktionen erster Ordnung sind.

Der Einfluss der Konzentration der verschiedenen Komponenten wird von der folgenden Tabelle illustriert.

Nr.	a	b	k_1
10	1	3·40	0·143
11	1	4·00	0·172
12	1	5·69	0·338
13	0·67	3·81	0·156

Die Kaliüberschüsse der Versuche 10, 11 und 12 verhalten sich wie 1 : 1·18 : 1·67, die Geschwindigkeitskonstanten wie 1 : 1·20 : 2·36. Die letztern steigen somit auch hier stärker als die erstern. Anscheinend gilt dies nur für die Versuche 10 : 12, während die Verhältnisse von b und k_1 für die Versuche 10 : 11 sehr nahe gleich sind. Es rührt dies daher, dass der Versuch 11 durch ein Versehen bei einer niedrigern Temperatur (117·6) als die andern ausgeführt worden ist, so dass die Geschwindigkeitskonstante hier zu klein ist.

In den Versuchen 12 und 13 sind die Verhältnisse $a : b$ nahezu gleich. Die Gesamtkonzentrationen verhalten sich wie 2 : 3, während die Konstanten sich wie 2 : 4·3 verhalten.

Für a gleich 1 und b gleich 3·81 erhält man durch graphische Interpolation $k_1 = 0·170$. Aus dieser Zahl und dem Versuch 13 ergibt sich das Verhältnis der Grössen a zu 2 : 3, das Verhältnis der Konstanten zu 2 : 2·2.

Der Temperaturkoeffizient leitet sich aus dem Verhältnis 12 und 14 ab.

Nr.	T	k_1
12	118·8	0·338
14	107·1	0·125

Eine Temperaturdifferenz von 10·7° bewirkt somit eine Steigerung der Konstante von 1 auf 2·7.

Die Verhältnisse sind somit denen bei der Natronkatalyse vollkommen analog.

Wie schon Meissner[1]) gefunden hat, wirkt das Kaliumhydroxyd weniger stark razemisierend als Natron. Die hier mitgeteilten Versuche

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1574.

erlauben eine genauere Vergleichung. Von den Natronkatalysen ausgehend, werden durch graphische Interpolation zu den bei den Kalikatalysen verwendeten Überschüssen (*b*) von Base die folgenden Werte für die Geschwindigkeitskonstanten erhalten:

b	mit $NaOH$	mit KOH	Verhältnis
3·40	0·227	0·143	1·59
5·69	0·370	0·338	1·09

Mit steigendem Überschuss von Base nähern sich somit die Wirkungen der beiden Katalysatoren. Es wird dies auch von der Fig. 4 illustriert, welche die Geschwindigkeitskonstanten als Ordinaten, die Überschüsse von Base als Abszissen enthalten. Die beiden aufgezogenen Kurven beziehen sich auf die Natronkatalyse, die punktierte Kurve auf die Kalikatalyse.

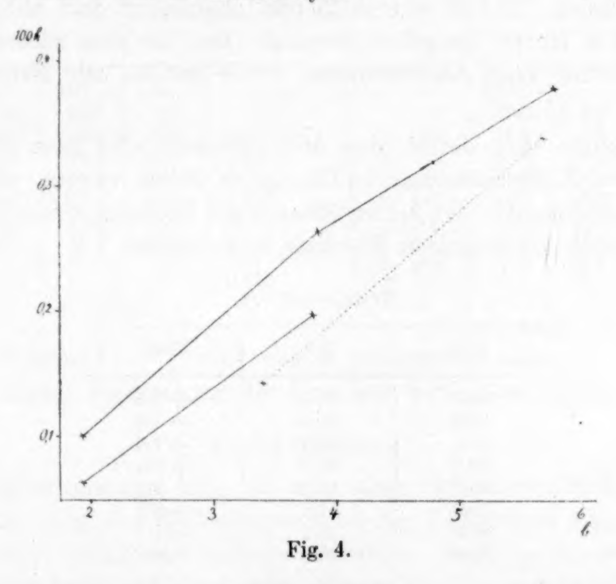


Fig. 4.

Traubensäure.

Die verwendete Traubensäure wurde teils von Kahlbaum bezogen, teils nach der vorzüglichen Methode von Holleman[1]) dargestellt und war in allen Fällen vollständig inaktiv.

Von der Verwendung von Natron als Katalysator wurde hier abgesehen, weil die Analyse der Mischungen hier, wo die durch die op-

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**, 66.

tische Untersuchung der sauren Kaliumsalze erhaltene Kontrolle nicht herangezogen werden konnte, allzu ungenau ausfallen würde. Zwar könnte man diese Schwierigkeit dadurch umgehen, dass man jedesmal vor der Analyse eine bestimmte Menge Weinsäure zusetzte, um danach die Analyse wie gewöhnlich durchzuführen. Da es sich jedoch nur darum handelte, zu zeigen, dass die durch direkte Umwandlung von Traubensäure und Mesoweinsäure und umgekehrt erhaltenen Resultate untereinander und mit den durch die Umwandlung der Weinsäure gefundenen übereinstimmten, und es sich gezeigt hatte, dass Kaliumhydroxyd, von der Grösse der Wirkung abgesehen, sich ganz wie Natriumhydroxyd verhielt, habe ich diese immerhin etwas umständliche Arbeitsweise ganz vermieden und die Versuche nur mit Kali durchgeführt.

Die Analysen wurden dann einfach so ausgeführt, dass die erhitzten Proben mit Salpetersäure genau neutralisiert und auf 25 ccm aufgefüllt wurden. Davon wurden 20 ccm abpipettiert und mit der entsprechenden Menge Essigsäure versetzt. Das bis zum nächsten Tage ausgeschiedene saure Kaliumrazemat wurde endlich mit Natron heiss titriert.

Es zeigte sich hierbei, dass Mesoweinsäure eine ganz erhebliche Menge von Kaliumbirazemat in Lösung zu halten vermag. Künstlich hergestellte Gemenge der beiden Säuren, mit Überschuss von Kali versetzt, ergaben die folgenden Resultate in Prozenten:

Traubensäure.

Ber.	Gef.	Diff.
20·0	10·6	+ 9·4
30·0	25·5	+ 4·5
40·0	38·4	+ 1·6
50·0	49·4	+ 0·6
60·0	62·3	— 2·3
70·0	72·3	— 2·3
80·0	82·1	— 2·1
90·0	90·6	— 0·6

Die Löslichkeitshöhung geht somit bei mehr als 50 % Traubensäure in eine Löslichkeitserniedrigung über.

Mit Hilfe dieser Tabelle lassen sich jetzt die nötigen Korrektionen ermitteln.

Die Bezeichnungen der folgenden Tabellen entsprechen vollkommen den bei den Weinsäurekatalysen gebrauchten. Auch hier sind die Gleichgewichtszustände graphisch bestimmt worden.

Versuch 15.

$a = 1$ $b = 4.00$ $T = 117.7$

Nr.	t	r	i	$k_2 + k_3$
0	—	100	—	—
1	0	96·0	4·0	—
2	20	90·4	9·6	0·385
3	50	80·7	19·3	0·509
4	90	77·8	22·2	0·362
5	140	70·3	29·7	0·424
6	200	66·0	34·0	0·442
7	260	64·4	35·6	0·413
8	320	62·4	37·6	0·495
				0·433

$\beta = 0.385$

Versuch 16.

$a = 1$ $b = 5.69$ $T = 119.0$

Nr.	t	r	i	$k_2 + k_3$
0	—	100	—	—
1	0	93·4	6·6	—
2	20	82·5	17·5	0·857
3	50	73·2	26·8	0·806
4	90	67·3	32·7	0·734
5	140	63·7	36·3	0·683
6	200	60·7	39·3	0·839
7	260	59·3	40·7	—
8	320	58·0	42·0	—
				0·784

$\beta = 0.400$

Versuch 17.

$a = 0.67$ $b = 3.85$ $T = 118.9$

Nr.	t	r	i	$k_2 + k_3$
0	—	100	—	—
1	0	90·9	9·1	—
2	30	83·8	16·2	0·425
3	70	77·1	22·9	0·423
4	120	72·1	27·9	0·405
5	180	67·7	32·3	0·430
6	240	67·0	33·0	0·351
7	300	64·2	35·8	0·456
				0·415

$\beta = 0.370$

Versuch 18.

$a = 1$ $b = 5.69$ $T = 107.1$

Nr.	t	r	i	$k_2 + k_3$
0	—	100	—	—
1	0	97·0	3·0	—
2	20	93·5	6·5	0·222
3	50	88·9	11·1	0·221
4	90	81·8	18·2	0·265
5	140	74·7	25·3	0·300
6	200	70·4	29·6	0·292
7	260	68·1	31·9	0·271
8	320	65·3	34·7	0·288
				0·266

$\beta = 0.390$

Die Grössen $k_2 + k_3$ sind überall genügend konstant.

Die nähere Besprechung der Resultate wird später folgen.

Mesoweinsäure.

Die Mesoweinsäure habe ich nach einer verbesserten Methode dargestellt, die nach den Beobachtungen bei der Kalikatalyse ausgearbeitet ist und eine vorzügliche Ausbeute liefert, so dass die Mesoweinsäure hiernach sehr leicht und in beliebigen Mengen rein dargestellt werden kann.

Es werden 150 g Weinsäure, 400 g Kaliumhydroxyd und 600 g Wasser drei bis vier Stunden am Rückflusskühler gekocht[1]).

Nach erfolgter Abkühlung wird die Flüssigkeit vorsichtig mit konzentrierter Salpetersäure neutralisiert, wonach eine der Hälfte der ver-

[1]) Man kann hierzu sehr wohl einen Glaskolben verwenden, wodurch das lästige Aufschlämmen von fein verteiltem Kupfer (beim Kochen in Kupferkolben) vermieden wird.

wendeten Weinsäure äquivalente Menge hochprozentiger Essigsäure (verwendet wurden 67·5 g 96 %ige Säure) zugesetzt wird. Am nächsten Tage hat sich fast alle Weinsäure und Traubensäure als saures Kaliumsalz ausgeschieden, welches abgesaugt und mit ein wenig Wasser gewaschen wird[1]). Die Mutterlauge wird mit etwas mehr Essigsäure (ein Drittel der vorigen Menge) versetzt und danach mit einem Überschuss von Bleinitrat gefällt. Die Bleisalze werden gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade zur Kristallisation eingeengt. Gewonnen wird dabei von 150 g Weinsäure: Erstes Produkt, rein weiss und grosskristallinisch ca. 16 g; aus der Mutterlauge beim weitern Einengen ein schwach gelbliches, deutlich kristallinisches zweites Produkt von ca. 26 g, in allem ca. 42 g oder 25 % wasserhaltige Säure; die letzte, ziemlich stark gefärbte Mutterlauge wurde nicht aufgearbeitet.

Die Analysen wurden, wie bei der Traubensäure beschrieben, ausgeführt. Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate.

Versuch 19.

$a = 1$ $b = 4{\cdot}00$ $T = 117{\cdot}6$

Nr.	t	i	r	$k_2 + k_3$
0	—	100	—	—
1	0	81·6	18·4	—
2	30	68·3	31·7	0·534
3	70	56·0	44·0	0·559
4	120	47·0	53·0	0·587
5	180	42·0	58·0	0·605
6	240	41·3	58·7	0·495
7	300	39·5	60·5	0·545
				0·554

$\beta = 0{\cdot}615$

Versuch 20.

$a = 1$ $b = 5{\cdot}69$ $T = 118{\cdot}9$

Nr.	t	i	r	$k_2 + k_3$
0	—	100	—	—
1	0	70·5	29·5	—
2	30	55·0	45·0	0·980
3	70	48·0	52·0	0·777
4	120	42·0	58·0	0·851
5	180	43·5	56·5	(0·469)
6	240	42·3	57·7	(0·408)
7	300	43·7	56·3	(0·275)
				0·869

$\beta = 0{\cdot}600$

Versuch 21.

$a = 0{\cdot}67$ $b = 3{\cdot}81$ $T = 118{\cdot}7$

Nr.	t	i	r	$k_2 + k_3$
0	—	100	—	—
1	0	77·0	23·0	—
2	20	69·6	30·4	0·444
3	50	60·7	39·3	0·455
4	90	54·7	45·3	0·394
5	140	46·0	54·0	0·463
6	190	42·0	58·0	0·475
7	240	41·4	58·6	0·399
8	300	40·6	59·4	0·348
				0·425

$\beta = 0{\cdot}630$

Versuch 22.

$a = 1$ $b = 5{\cdot}72$ $T = 107{\cdot}1$

Nr.	t	i	r	$k_2 + k_3$
0	—	100	—	—
1	0	94·7	16·1	—
2	20	81·9	25·0	0·480
3	60	68·9	34·2	0·373
4	90	61·9	39·8	0·362
5	140	52·1	48·0	0·384
6	190	46·9	52·0	0·367
7	240	43·7	55·0	0·364
8	300	41·8	56·5	0·333
				0·380

$\beta = 0{\cdot}610$

[1]) Aus den Kaliumsalzen können dann mittels der Bleisalze die freien Säuren und daraus durch Einengen nach Holleman die Traubensäure gewonnen werden.

Auch hier sind die Grössen $k_2 + k_3$ genügend konstant, mit Ausnahme der letzten Bestimmungen des Versuches 20, wo offenbar besondere Umstände die Zahlen entstellt haben.

III. Die gegenseitige Umwandlung von Traubenweinsäure und Mesoweinsäure.

Die im vorhergehenden mitgeteilten Resultate zeigen fast ohne Ausnahme, dass die gegenseitige Umwandlung der beiden oben genannten Säuren als eine Reaktion erster Ordnung mit Gegenreaktion aufzufassen ist. Theoretisch sollte danach die Konstante $k_2 + k_3$ für bestimmte Umstände dieselbe Grösse besitzen, wenn sie von beiden Seiten (*r*-Säure oder *i*-Säure) ausgehend gemessen wird. Die Daten für diese Vergleichung sind in der zweiten und dritten Spalte der folgenden Tabelle enthalten, wobei zu bemerken ist, dass die Gleichgewichtsverhältnisse β für gleiche Mengen Katalysator von vornherein gleich gewählt sind.

Nr.			*r*-Säure	*i*-Säure	*d*-Säure
15	19	11	0·433	0·554	0·452
16	20	12	0·784	0·869	0·840
17	21	13	0·415	0·425	0·408
18	22	14	0·266	0·380	0·324

Die letzte Spalte enthält die gleichen Grössen, wie sie für die Reaktion *d*-Säure + *r*-Säure $\rightleftarrows$ *i*-Säure berechnet wurden.

Die Tabelle zeigt, dass die drei einander entsprechenden Zahlen meistens erheblich verschieden sind, indem die Traubensäurekonstante den niedrigsten, die Mesoweinsäurekonstante den höchsten Wert hat, während die Weinsäurekonstante in der Regel zwischen den beiden andern liegt. Nur die Zahlen aus den Versuchen 17, 21 und 13, also die verdünnten Lösungen, sind einander praktisch gleich.

Uns interessieren vorläufig nur die Unterschiede zwischen den Traubensäure- und den Mesoweinsäurekonstanten. Es lassen sich verschiedene Ursachen für dies Verhalten denken. Am nächsten liegt es, auf eine Zersetzung der Säuren zu schliessen. Dass eine solche in der Tat stattfindet, ist unzweifelhaft; die früher mitgeteilten vollständigen Analysen zeigen jedoch, dass die dabei entstehenden Verluste erstens ziemlich klein sind und zweitens gleichmässig auf die beiden Säuren fallen, und von den Geschwindigkeitsmessungen macht nur Versuch 20 den Eindruck, als ob eine Zersetzung störend eingewirkt hat. Gegen die Hypothese einer Zersetzung spricht endlich entschieden der Umstand, dass die Abweichung der Konstanten in den Versuchen 18—20

wenigstens ebenso gross ist als in den Versuchen 16—20, welch letztere doch bei einer über 10° höhern Temperatur angestellt sind, während die Zersetzung aller Wahrscheinlichkeit nach von einer Temperaturerhöhung stark befördert werden würde.

Es lässt sich aber auch denken, dass die Ursache der Abweichungen rein kinetischer Natur ist. In den Berechnungen ist überall die Traubensäure mit einfachem Molekulargewicht und seine ganze Menge in Rechnung gebracht worden. In der Tat ist aber der grösste Teil dieser Traubensäure in die beiden aktiven Modifikationen gespalten, und es unterliegt doch keinem Zweifel, dass die Bildung der Mesoweinsäure nur aus einem der Bestandteile, also entweder aus dem ungespaltenen oder aus dem gespaltenen Teil (die aktiven Säuren) der Traubensäure geschieht. Es müsste dann eigentlich der (noch unbekannte) Teil der Traubensäure, welcher gespalten oder ungespalten ist, in die Rechnungen als wirksame Masse gebracht werden. Es zeigt sich jedoch hierbei, wie eine leicht durchführbare Rechnung lehrt, dass die Reaktion dann nicht mehr von der ersten Ordnung sein kann. Wenn nun dies fast überall der Fall ist, so ist es nicht sehr wahrscheinlich, dass die Ursache der Abweichungen hier zu suchen ist. Es ist hieraus weiter zu schliessen, dass die Spaltung der Traubensäure auch in diesen alkalischen Flüssigkeiten fast vollständig ist, so dass der ungespaltene Teil auf die Umwandlungsgeschwindigkeit nur einen höchst geringen Einfluss ausüben kann, indem es, wie unten gezeigt werden wird, jedenfalls der gespaltene Teil der Traubensäure ist, welcher sich umwandelt.

Als Ursache für die Abweichungen hat man jetzt, soviel ich es übersehen kann, nur übrig, anzunehmen, dass die Gesetze der Massenwirkung in der gewöhnlichen Form (Konzentrationen anstatt osmotischer Drucke) in den hier verwendeten, sehr konzentrierten Lösungen keine Geltung mehr haben, was ja übrigens schon für weit verdünnte Lösungen vielfach angenommen werden muss. Diese Auffassung wird auch dadurch gestützt, dass eben die verdünnten Lösungen 17, 21 und 13, eine sehr gute Übereinstimmung der Konstanten zeigen. —

Die Abhängigkeit des Gleichgewichts zwischen Traubensäure oder Weinsäure + Traubensäure einerseits und Mesoweinsäure andererseits von äussern Faktoren lässt sich auf Grund der vorhandenen Daten ziemlich genau beurteilen. In der folgenden Tabelle sind vereinigt: Die Nummern der Versuche, die Temperaturen, die Konzentrationen der Säure (a) und des Alkaliüberschusses (b) samt den Gleichgewichtsverhältnissen β. Die Versuche mit Traubensäure und Mesoweinsäure (15 bis 22) sind nicht mitgenommen, weil bei der Berechnung derselben

die gleichen Gleichgewichtsverhältnisse benutzt worden sind wie bei den entsprechenden Weinsäureversuchen.

Nr.	T	a	b	β
1	118·7	1·00	1·93	0·350
2	118·3	1·00	3·85	0·400
3	118·4	1·00	5·79	0·411
4	118·5	0·67	3·77	0·400
5	118·3	0·33	1·97	0·400
6	118·1	0·33	3·81	0·400
7	99·7	1·00	5·79	0·380
10	118·1	1·00	3·40	0·400
11	117·6	1·00	4·00	0·385
12	118·8	1·00	5·69	0·400
13	118·6	0·67	3·81	0·370
14	107·1	1·00	5·69	0·390

Die Tabelle zeigt, dass das genannte Gleichgewicht nur sehr wenig von den äussern Umständen beeinflusst wird. Als wahrscheinlich ist jedoch anzuführen, dass die Menge der Mesoweinsäure ein wenig mit der Konzentration des Katalysators (Versuche 1, 2, 3 und 11, 12) und mit der Temperatur (Versuche 3, 7 und 12, 14) steigt, dass sie dagegen von der Konzentration der Weinsäure (Versuche 2, 4, 6) anscheinend unabhängig ist. Die Änderung des Gleichgewichtes mit der Katalysatorkonzentration lässt sich in diesen sehr konzentrierten Lösungen einfach auf die Änderung des Lösungsmittels zurückführen.

(Schluss folgt.)

Bücherschau.

Cours de chimie physique suivi d'applications à la chimie et à la biologie par V. Henri. Premier fascicule. XII + 336 S. Paris, A. Hermann 1906. Preis komplett 15 fr.

Für den langsam, aber sicher sich vollziehenden Eintritt der modernen Chemie in den Gedankenkreis der französischen Chemiker wird das vorliegende Buch von besonderm Nutzen sein. Es ist im Gegensatz zu einem andern, vor kurzem angezeigten, in sehr einfacher Sprache geschrieben und allen denen zugänglich, welche den durchschnittlichen Bildungsgrad eines durchschnittlichen Chemikers erreicht haben. Der Verfasser ist der wissenschaftlichen Welt wohlbekannt durch seine mit der grössten Sorgfalt und Genauigkeit ausgeführten Arbeiten, in denen die Hilfsmittel der modernen Chemie auf biologische Probleme angewendet werden. Durch den Umstand, dass er zur modernen Chemie wesentlich wegen ihrer Anwendungen gekommen ist, wird der ausgesprochen empirisch-praktische Charakter des Werkes bedingt, welcher eine Verkörperung der methodischen und pädagogischen Grundsätze darstellt, die der Berichterstatter von jeher für die wichtigsten in Lehre und Forschung gehalten hat. Besondere Anerkennung verdient, dass der Verfasser sich nicht von einseitiger Vorliebe für die neuern Fortschritte blenden lässt, sondern gelegentlich auf noch nicht überwundene Schwierigkeiten hinweist. *W. O.*

Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie von H. Biltz. Zweite Auflage. VI + 128 S. Leipzig, Veit & Co. 1905. Preis geb. M. 3.20.

Über die erste Auflage dieses nützlichen Werkes ist vor sieben Jahren in günstigem Sinne berichtet worden (28, 185). Inzwischen hat sich die damals erst angestrebte Reform des elementaren chemischen Unterrichts in ziemlich weitem Umfange vollzogen, und es ist nur eine Frage der Zeit, bzw. der Lernfähigkeit der Professoren, bis wann sie allgemein geworden sein wird. So lässt sich annehmen, dass die zweite und die weitern Auflagen des vorliegenden Hilfsbüchleins immer kürzere und kürzere Fristen beanspruchen werden. *W. O.*

Experimentierende Physik von K. Schreber und P. Springmann. Zugleich vollständig umgearbeitete deutsche Ausgabe von H. Abrahams recueil d'experiences élémentaires de physique. I. Band. VI + 171 S. Leipzig, J. A. Barth 1905. Preis M. 3.60.

Über das französische Original dieses Buches ist bereits (**50,** 249 und **52,** 375) berichtet worden. Die vorliegende deutsche Ausgabe ist von den Herausgebern weitgehend umgearbeitet worden und erweist sich als recht zweckmässig. Der erste Band umfasst Mechanik nebst Akustik und Thermik. Unter den mitgeteilten Versuchen finden sich viele neue und brauchbare. *W. O.*

Über die Dissociation von Wasserdampf. I.

Von

H. v. Wartenberg.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

Soweit mir bekannt, sind quantitative Bestimmungen der Wasserdampfdissociation bisher nicht ausgeführt worden, obgleich sie für viele wissenschaftliche und technische Fragen von Wichtigkeit sind. Auf Anregung von Herrn Prof. Nernst wurden daher die im folgenden beschriebenen Versuche unternommen.

Vorausgeschickt sei, dass bereits im Laufe des Sommers 1903 von Herrn Th. Wulf und W. Nernst[1]) Versuche angestellt wurden, bei denen Wasserdampf durch eine elektrisch erhitzte Quarzkapillare, in deren Innern ein Thermoelement ausgespannt war, hindurchgeleitet wurde. Schon bei einer Temperatur des Thermoelements von 861° ergaben sich merkliche Mengen von Knallgas; doch waren die Resultate insofern unsicher, als sie mit der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserdampfs anwuchsen, und man konnte daher nur schätzungsweise eine Dissociation im Betrage von etwa 0·004% für obige Temperatur ableiten. Es zeigte sich dann auch später, dass bei dieser Versuchsanordnung das Thermoelement merklich kälter als die Kapillare war, indem der hindurchströmende Wasserdampf sich nur unvollkommen erwärmte. Die beobachteten Mengen Knallgas dürften sich hauptsächlich unmittelbar an der heissern Quarzwand gebildet haben, so dass der so gefundene Wert der Dissociation etwa fünfmal zu gross ausfiel. Immerhin ging aus diesen Versuchen bereits hervor, dass eine Bestimmung der Dissociation des Wasserdampfes auf dem benutzten Wege möglich sein würde, was von vornherein natürlich nicht sicher war.

Zur Untersuchung dienten zwei Methoden; einmal die Durchströmungsmethode, bei der Wasserdampf, der mit messbaren Knallgasmengen vermischt werden konnte, durch ein konstant geheiztes Gefäss geleitet

[1]) Ber. der Göttinger Akad. 1905, Heft 1.

wurde, und die durch eine kalte Kapillare austretenden Gase analysiert wurden. Aus der Menge des so austretenden Knallgases und der Strömungsgeschwindigkeit liess sich dann das Gleichgewicht ableiten, das im Innern des Heizraumes sich hergestellt hatte nach der von Nernst[1]) entwickelten Theorie des kaltwarmen Rohres. Zufolge dieser Theorie muss es stets ein Temperaturgebiet geben, in dem sich das Gleichgewicht im Heizraum im wesentlichen herstellt, ohne sich beim Abkühlen wieder merklich zu verschieben. Ferner muss auch die Reaktion im Gleichgewichtszustand so weit fortgeschritten sein, dass man merkbare Mengen zur Analyse erhält. Um dieses Temperaturgebiet festzulegen und zugleich ein geeignetes Material für das Heizgefäss zu finden, wurden einige Vorversuche angestellt, die zuerst beschrieben werden sollen.

Als zweite Untersuchungsmethode wurde die Anordnung des Herrn Löwenstein[2]) benutzt, die darauf basiert, den Partialdruck des Wasserstoffs mit Hilfe einer nur für Wasserstoff durchlässigen Membran direkt im Heizraum zu messen. Diese Methode eignet sich besonders zu Untersuchungen bei sehr hohen Temperaturen, wo die erste infolge der Wiedervereinigung des Knallgases beim Abkühlen versagt.

1. Erste Methode.

Die ersten Versuche wurden mit Gefässen aus Silber angestellt. Diese bestanden aus einem 1—2 cm weiten Rohr von ca. 10 cm Länge, an dessen Enden Silberkapillaren autogen angelötet waren, wobei die Austrittskapillare mit Wasser gekühlt wurde. Zuerst wurden die Gefässe in Bädern von chlorfreier Pottasche und Soda erhitzt, die jedoch bei 800° das Silber angriffen. Dann wurden die weiten Gefässe in Silberpulver gesteckt und elektrisch geglüht. Hierbei stellte sich heraus, dass Wasserdampf Silber angreift. Es mögen hier ein paar charakteristische Versuche mit einem Gefäss angeführt werden, die bei 800° nacheinander angestellt wurden. Es wurden nämlich in je 10 Minuten in dem zur Analyse dienenden kleinen Eudiometer gemessen:

ccm Wasser	ccm Knallgas	ccm andere Gase
3·7	0·02	0·08 H_2
5	0	0·5 H_2
4·5	0	0
5	0	0·8 O_2

Nachdem also zuerst Spuren von Knallgas mit viel Wasserstoff vermischt auftraten, verschwand das Knallgas, es trat eine Periode ohne

[1]) Göttinger Nachr. Heft 4. 1904.
[2]) Diese Zeitschr. **54**, 707 (1906).

jede Gasentwicklung ein, worauf Sauerstoff sich zeigte. Schliesslich erschien Luft in grossen Mengen. Beim Herausnehmen des Gefässes erschien es, soweit erhitzt, blasig und brüchig. Das spezifische Gewicht des Silbers hatte von 10·5 auf 10·1 abgenommen. Nach diesen Daten erklärte sich die Erscheinung in folgender Weise. Nach Troost[1]) absorbiert glühendes (noch nicht geschmolzenes) Silber Sauerstoff. Als daher der Wasserdampf in das glühende Rohr trat, wurde zunächst Sauerstoff aus ihm absorbiert mit zunehmender Schnelligkeit, während Wasserstoff von dem Dampf mitgeführt wurde. Der absorbierte Sauerstoff macht das Rohr blasig, so dass von aussen (das Gefäss steckte ja in Silberpulver) Sauerstoff durchdiffundieren konnte. Dieser drängte die Knallgasbildung im Dampf zurück, so dass zunächst überhaupt kein Gas vom Dampf mitgeführt wurde, dann aber drang er im Überschuss hinein. Schliesslich wurde das Rohr völlig blasig und löcherig, so dass die Luft ohne weiteres zutrat.

Nach den gescheiterten Experimenten mit Silber wurde eine 30 cm lange, 0·5 cm weite Platinkapillare versucht, die durch Wechselstrom von ca. 100 Amp. geglüht wurde, obgleich die Diffusionsfähigkeit des Platins für Wasserstoff ein Fehlschlagen befürchten liess. Dies trat auch ein, indem zwar Spuren von Knallgas, aber viel überschüssiger Sauerstoff auftrat.

Nachdem sich so die Benutzung von Metallen als untunlich herausgestellt hatte, wurde auf Quarzröhren zurückgegriffen. Es wurden jetzt aber ca. 2 cm weite, 12 cm lange Quarzgefässe mit Kapillaren an den Enden benutzt, die in einem elektrischen Ofen geglüht wurden, der aus einem Nickelrohr bestand, das durch eine Platindrahtwicklung geheizt wurde. Man erhielt so eine gleichförmige Verteilung der Temperatur. Das Quarzrohr war zunächst mit Stückchen geschmolzenen Quarzes angefüllt. Hierbei zeigte sich nun, dass, wenn man dem Wasserdampf Knallgas beimischte (was elektrolytisch mittels eines gemessenen elektrischen Stromes geschah), ein grosser Teil des zugesetzten Knallgases unvereinigt das Rohr passierte. Es seien hier wiederum die bei 900° erhaltenen Zahlen einer Versuchsreihe mitgeteilt, wobei die verzeichneten Zahlen die Anzahl der in 10 Minuten übergegangenen Wasser- und Gasmengen bedeuten:

ccm Wasser	ccm beigemischtes Knallgas	ccm austretendes Knallgas
2·2	0·6	0·1
2·1	1·0	0·15
3·7	0·6	0·21

[1]) Compt. rend. **98**, 1427 (1884).

Es ergibt sich hieraus, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Knallgasvereinigung noch bei 900° recht gering ist. Es stand daher zu befürchten, dass auch die Geschwindigkeit der Knallgasbildung so gering sein möchte, dass sich in dem heissen Rohr das Gleichgewicht noch nicht einstellte. Es wurde daher ein Katalysator in Gestalt von Platinschnitzeln angewandt, mit dem das Quarzrohr zum Teil angefüllt wurde. Nun ergab sich aber, dass der Wasserdampf das Quarzrohr da, wo innen das Platin lag und keine Quarzkörner, angriff, indem er tiefe, mit einer weissen Rinde bedeckte Löcher ausfrass. Zugleich sublimierte eine feine, schneeartige (übrigens optisch isotrope) Masse nach der Ausströmungskapillare. Kieselsäure sublimiert also wie Borsäure mit Wasserdampf, eine Erscheinung, die schon bei Hochöfen beobachtet ist[1]). Um dem vorzubeugen, wurde das Quarzrohr innen platiniert. Es wurde im Innern ein 0·3 mm dicker Platindraht ausgespannt, das Rohr evakuiert und der Draht elektrisch geglüht. In der Tat bildete sich in ein paar Stunden ein schöner, festhaftender Platinspiegel durch Zerstäubung. Beim Glühen des Rohres mit Wasserdampf verschwand jedoch durch Oxydation und Mitreissen des gelockerten Oxyds der Beschlag binnen $^1/_4$ Stunde, und das Quarzrohr wurde schnell angegriffen.

Nach diesen missglückten Versuchen mit verschiedenen Materialien, die nur gezeigt hatten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der in Frage kommenden Gase bei 900° relativ gering ist, blieb nur noch Porzellan als Material übrig. Gegen Porzellan liess sich einwenden, dass es erfahrungsgemäss bei hohen Temperaturen, wo besondere Massen in Anwendung kommen müssen, zu denen noch keine ganz einwandfreie Glasur gefunden zu sein scheint, undicht wird. Glücklicherweise fand sich bei den ersten Versuchen eine dichte Röhre, späterhin mussten auch undichte benutzt und die allerdings kleinen Mengen von aussen zutretenden Sauerstoffs in Rechnung gezogen werden. Zunächst wurden Röhren von der Berliner Manufaktur benutzt, die aus einer Kugel von ca. 13 ccm Inhalt mit 20 cm langen, 0·5 mm weiten Kapillaren an zwei Seiten bestanden. Die Kugeln wurden in ein mit Platindraht bewickeltes Tonrohr gelegt und elektrisch geheizt. Die Temperatur wurde mit einem um die Kugel geschlungenen Thermoelement nach Le Chatelier gemessen. Diese Methode ist nicht einwandfrei. Einmal bindet das Platin des Elementes Silicium aus der Glasur, und zweitens hat man keine Gewähr dafür, dass in der Kugel dieselbe Temperatur wie aussen herrscht, da die 3 mm dicke Porzellanwand die Wärme

---

[1]) Neues Handwörterbuch der Chemie von Fehling-Hell **6**, 742.

schlecht leitet, und innen der frisch eintretende Wasserdampf kühlt. Dagegen war bei dieser Anordnung kein Platin, das katalytisch wirken könnte, mit dem Dampf in Berührung, und es konnten so Messungen über Reaktionsgeschwindigkeit angestellt werden. Das Thermoelement diente lediglich dazu, die einmal eingestellte Temperatur auch konstant halten zu können durch Regulierung des Heizstromes. Dieser wurde einer 70 Volt-Batterie entnommen und blieb daher sehr konstant. Eine besondere Kühlung der Porzellankapillare war nicht angeordnet. Es wurde nur nasses Filtrierpapier über sie gelegt zur Kondensation des Dampfes. Die erhaltenen ccm Wasser wurden auf Dampf von 0° und 760 mm umgerechnet, die ccm Knallgas auf 0° und 760 mm reduziert und noch die im Wasser gelösten Mengen dazu gerechnet. Es ergab sich nämlich nach der Explosion des Gases stets ein Rückstand von reinem Wasserstoff. Dieser erklärt sich aus der fast gleichen Löslichkeit des Sauerstoffs und Wasserstoffs, bei ihrem Partialdruck im Knallgas, in Wasser.

Zur Berechnung der Löslichkeit wurden die Zahlen von Bohr und Bock und Winkler[1]) benutzt. Das Gas erwies sich übrigens als rein, das Rohr hatte also dicht gehalten. Zur Berechnung des Dissociationsgrades mussten die so erhaltenen Knallgasmengen noch mit $^2/_3$ multipliziert werden, da ja das Verhältnis der zersetzten zu den unzersetzten Molekülen gesucht wurde, und ein Volumen Knallgas $^2/_3$ Volumina Wasserdampf entspricht. Das gesuchte Gleichgewicht zwischen Wasserdampf und Knallgas wurde von zwei Seiten angestrebt, einmal unter Durchleiten von reinem Wasserdampf, zweitens unter Durchleiten von mit bekannten Mengen Knallgas vermischtem Wasserdampf.

Im folgenden sei eine Reihe Versuche angeführt, die bei einer elektromotorischen Kraft des Thermoelements von 11 Millivolt angestellt wurden.

Tabelle 1.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Zeit in Min.	ccm Wasser-dampf	ccm Knallgas	ccm Dampf pro Minute	t	x	a	Bemerkung
20	5200	0·024	260	0·0038	0·00031	—	—
27	2370	0·032	88	0·0113	0·00091	—	—
65	2340	0·08	36	0·0278	0·00225	—	—
18	870	0·16	48·4	0·0206	0·013	0·394	Mit beigemischtem Knallgas
5	810	0·24	162	0·0062	0·020	0·197	Mit beigemischtem Knallgas

[1]) Landolt-Börnstein, Tabellen (3. Aufl.) 599.

In der Tabelle sind alle Grössen bereits reduziert. Es ist angegeben unter I die Zeitdauer des Versuches in Minuten, unter II die in Dampf von 0° und 760 mm umgerechnete Wassermenge in ccm, unter III die auf 0° und 760 mm, sowie wegen Wasserlöslichkeit korrigierte Knallgasmenge unter IV die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserdampfes, unter V (t) der reziproke Wert von Spalte IV, nämlich die Zeit t, die 1 ccm Wasserdampf zum Durchströmen braucht[1]), unter VI der Dissociationsgrad x in Volumenprozenten, erhalten durch Division von $^2/_3$ des Knallgases (Spalte III) durch den Wasserdampf (Spalte II), unter VII die Anfangskonzentration a in Volumenprozenten des beigemischten Knallgases mal $^2/_3$, also direkt vergleichbar mit x. Diese Konzentration a wurde erhalten aus der Zeit (Spalte I) der Anzahl Ampères, mit denen das kochende Wasser elektrolysiert wurde, und dem Wasserdampf (Spalte II).

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass sich der Gleichgewichtszustand, der sich offenbar beim Durchstreichen des Dampfes durch ein unendlich langes, glühendes Rohr einstellen müsste, noch nicht erreicht ist, sonst müssten die beiden benachbarten Werte für x: 0·00225 und 0·013 (bei denen das Gleichgewicht von beiden Seiten angestrebt wurde) einander gleich sein. Es ist deutlich zu sehen, wie mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit (Spalte IV) des reinen Dampfes die x-Werte stetig steigen, und bei dem mit Knallgas vermengten Dampf sinken. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also recht klein und eine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes beim Austritt aus dem glühenden Rohr nicht zu fürchten.

Trägt man nun die gefundenen x-Werte als Ordinaten, die zugehörigen t als Abszissen auf, so erhält man folgendes Bild (siehe Fig. 1). Die untere Kurve II repräsentiert die Dissociation des Wasserdampfes; sie steigt allmählich an. Bei der obern Kurve I dagegen, die der Vereinigung des beigemischten Knallgases entspricht, sinken die Konzentrationen x zunächst rapide herab, um sich dann asymptotisch dem Gleichgewichtszustand zu nähern. Beide Kurven würden sich im Unendlichen schneiden, d. h. im Punkt der Gleichgewichtskonzentration,

---

[1]) Es ist hierbei zu berücksichtigen, dass die in Spalte II angegebenen ccm Wasserdampf im glühenden Rohr ein viel grösseres Volumen hatten (ca. viermal so gross bei 1000°), und infolgedessen t kleiner ist als in 5 angegeben. Es wäre also t, da alle Versuche bei gleicher Temperatur angestellt sind, mit einem konstanten Faktor zu multiplizieren. Dieser hebt sich jedoch bei der spätern Rechnung (siehe unten) heraus und soll daher bei seiner doch nur abzuschätzenden Grösse (wegen der Unkenntnis der Temperatur) fortgelassen werden.

der einem unendlich langen Verweilen des Dampfes im glühenden Rohr entspricht. Bei den wenigen Zahlen lässt sich dieser Punkt nur roh extrapolieren, indem man die arithmetischen Mittel mehrerer Ordinaten in einer dritten Kurve aufträgt. Man erhält so als Mittelwert für x 0·007 aus der Kurve III bei einer Temperatur von ca. 1130°.

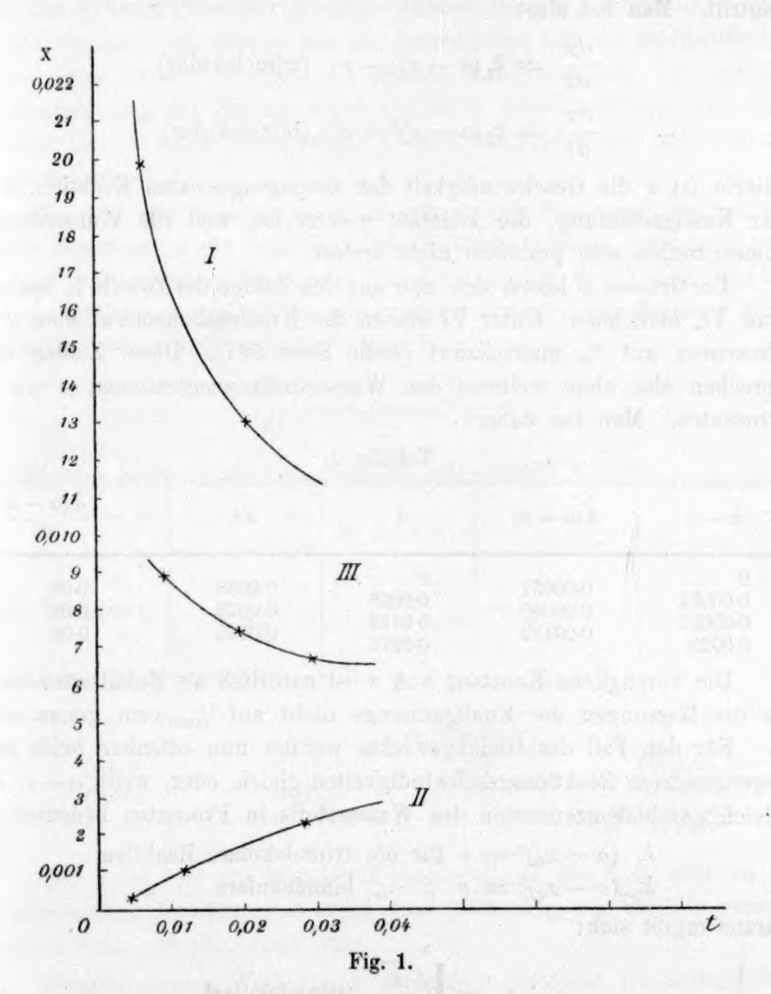


Fig. 1.

So wenig diese Zahlen zur Erledigung des eigentlichen Themas beitragen, wegen der Ungewissheit über die Temperatur, so gestatten sie doch, die Reaktionsordnung der Reaktion $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$, also der Knallgasvereinigung mit einiger Sicherheit zu bestimmen, nach einer Methode, die bereits von Nernst in einer Arbeit über Stickoxydbildung

benutzt worden ist[1]). Man hat nämlich die Alternative, ob man die Reaktion als trimolekular oder als bimolekular auffassen will, denn gegen einen unimolekularen Verlauf spricht der steile Abfall der Kurve 1. Entscheidend dafür ist die Potenz, mit welcher die Konzentration der verschwindenden Reaktionsprodukte $(a-x)$ in die Reaktionsgleichung eintritt. Man hat also:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)^3 - v \quad \text{(trimolekular)} \tag{1}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)^2 - v \quad \text{(bimolekular).} \tag{2}$$

Hierin ist v die Geschwindigkeit der entgegengesetzten Reaktion, d. h. der Knallgasbildung, die konstant gesetzt ist, weil die Wasserdampfkonzentration sich praktisch nicht ändert.

Die Grössen v lassen sich nun aus den Zahlen der Tabelle 1, Spalte V und VI, berechnen. Unter VI stehen die Knallgaskonzentrationen x in Prozenten mit $^2/_3$ multipliziert (siehe Seite 517). Diese Zahlen entsprechen also ohne weiteres den Wasserstoffkonzentrationen $a-x$ in Prozenten. Man hat daher:

Tabelle 2.

$a-x$	$d(a-x)$	t	dt	$v = \frac{d(a-x)}{dt}$
0		0		
0·00031	0·00031	0·0038	0·0038	0·08
0·00091	0·00060	0·0113	0·0075	0·08
0·0023	0·00132	0·0278	0·0165	0·08

Die vorzügliche Konstanz von v ist natürlich als Zufall anzusehen, da die Messungen der Knallgasmenge nicht auf $^1/_{1000}$ ccm genau sind.

Für den Fall des Gleichgewichts werden nun offenbar beide entgegengesetzten Reaktionsgeschwindigkeiten gleich, oder, wenn $a-x_0$ die Gleichgewichtskonzentration des Wasserstoffs in Prozenten bedeutet:

$k_1 . (a-x_0)^3 = v$ für die trimolekulare Reaktion

$k_2 . (a-x_0)^2 = v$ „ „ bimolekulare „

daraus ergibt sich:

$$a - x_0 = \sqrt[3]{\frac{v}{k_1}} \quad \text{(trimolekular)} \tag{3}$$

$$a - x_0 = \sqrt[2]{\frac{v}{k_2}} \quad \text{(bimolekular).} \tag{4}$$

[1]) Göttinger Nachr. 1904, Heft 4.

Über die Ordnung der Reaktion entscheidet nun die Übereinstimmung der mittels der Gleichungen (3) und (4) errechneten Wasserstoffkonzentration mit der graphisch extrapolierten (Seite 519). Gewöhnlich entscheidet man solche Fragen aus der Konstanz der Gleichgewichtskonstanten. Bei so wenig Zahlen, die obendrein noch recht ungenau sind (bei der Schwierigkeit der Messung kleiner Mengen), würde dies Verfahren versagen. So aber stehen alle berechneten Grössen als Quotienten unter einer dritten Wurzel. Es kommt also eigentlich nur auf die Grössenordnung der Zahlen, nicht auf ihren Absolutwert an, und man braucht sich an einer schon relativ grossen Diskrepanz der „Konstanten" nicht zu stossen.

Die eine der Konstanten, v, ist schon oben berechnet; sie gilt für beide Gleichungen (3) und (4). Die k-Werte müssen jetzt noch berechnet werden, wozu die Zahlen Tabelle 1, Spalte V, VI, VII (S. 517) untere Hälfte, dienen. Dies möge zuerst für die trimolekulare Gleichung (1) (Seite 520) erfolgen. Man hat:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)^3 - v.$$

v war sehr klein, möge also zunächst weggelassen werden.

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)^3,$$

oder integriert: $$\frac{1}{2t}\left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right) = k_1.$$

Die Zahlenwerte sind (Seite 517):

t	$a-x$	a (Mittelwert)	k
0·0206	0·013	0·2	143000
0·0062	0·020	0·2	199500
		Mittel	171250

Für a ist hier ein Mittelwert eingesetzt, da die Konzentration des beigemischten Knallgases so rapid sinkt (siehe Fig. 1), dass die genauen Zahlen doch nur illusorisch sind.

Diesem grossen Wert von k gegenüber erscheint die Vernachlässigung von $v = 0·08$ gerechtfertigt. Berechnet man schliesslich noch nach Gleichung (3) den Wert $a - x_0$, so hat man:

$$a - x_0 = \sqrt[3]{\frac{0·08}{171250}} = 0·0078.$$

Analog werde die Rechnung für die bimolekulare Gleichung (2) ausgeführt. Unter Vernachlässigung von v ergibt sich ihr Integral:

$$\frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x}-\frac{1}{a}\right)=k_2.$$

Unter Einsetzung der Werte wie bei Berechnung von k_1 erhält man als Konstanten: $k_2 = 3500$ und 7250.

Hier ist der Unterschied zwischen den k_2-Werten bereits so gross, dass die bimolekulare Gleichung kaum richtig sein kann. Da eine Mittelbildung unzulässig wird, bildet man mit beiden k_2-Werten den Wert für $a - x_0$ nach Gleichung (4) und erhält:

$$a-x_0=\sqrt[2]{\frac{0{\cdot}08}{3500}}=0{\cdot}0048$$

oder:

$$a-x_0=\sqrt[2]{\frac{0{\cdot}08}{7250}}=0{\cdot}0033.$$

Im Vergleich zu dem extrapolierten Werte (S. 519) von 0·007 erscheint also der für die als trimolekular aufgefasste Reaktion gefundene Wert 0·0078 als nahe übereinstimmend, während die bimolekular berechneten Werte $a-x_0$ selbst im günstigsten Falle als zu klein erscheinen[1]).

Es wäre also gefunden, dass die Knallgasvereinigung bei Wasserdampf bei rund 1100° trimolekular verläuft.

Anhangsweise mögen hier noch Resultate mitgeteilt werden, die mit demselben Apparat mit Kohlensäure erhalten wurden. Die Gewinnung luftfreier Kohlensäure und die Analyse des Gases sind in der nachfolgenden Arbeit über die Kohlensäuredissociation beschrieben; Knallgas wurde der Kohlensäure durch elektrische Funken beigemischt.

Da bei diesen Versuchen das Thermoelement bedeutend länger den schädlichen Einflüssen der schmelzenden Glasur ausgesetzt war, so ist der angegebene Wert von 12 Millivolt nicht mehr dazu zu benutzen, auch nur ungefähr die Temperatur zu bestimmen. Sie kann vielmehr um 100° höher liegen. Die Kohlensäure war durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Winklersche Schlange getrocknet.

Die Resultate sind in Tabelle 3 vereinigt:

---

[1]) Hier möge noch auf den Einfluss der falschen Bestimmung von t hingewiesen werden (siehe Seite 518 Anmkg.). Wie aus den Berechnungen von k und v hervorgeht, würde der konstante Faktor, mit dem t zu multiplizieren ist, in den Nenner kommen, sich also bei den Endformeln (3) und (4) herausheben.

Tabelle 3.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Zeit in Min.	ccm CO_2	ccm Knallgas	ccm CO_2 pro Minute	t	x	a	Bemerkung
240	1620	0·17	6·7	0·15	0·007		
240	620	0·16	2·7	0·37	0·0175		
90	157	0·06	1·7	0·59	0·027		
30	51	0·14	1·7	0·588	0·18	4	Dem Kohlensäurestrom war durch Funken Knallgas beigemischt worden.
70	158	0·39	2·2	0·442	0·20	4·06	
7	41	0·22	5·9	0·172	0·36	3·8	
35	244	1·92	7·0	0·143	0·53	3·6	

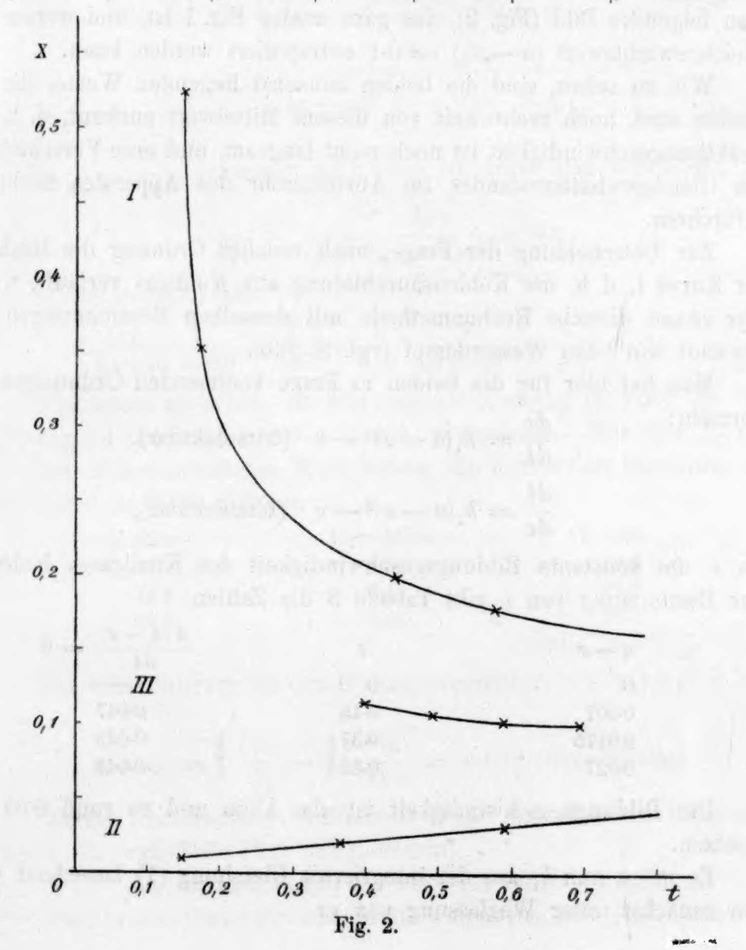


Fig. 2.

Es ist hier angegeben unter I die Zeitdauer des Versuches, unter II die absorbierte Kohlensäuremenge, unter III die Knallgasmenge, unter IV die Strömungsgeschwindigkeit des Kohlensäurestromes, unter V der reziproke Wert derselben, d. h. die Zeit t, die 1 ccm CO_2 zum Durchströmen braucht (vgl. S. 518, Anm.), unter VI der Dissociationskoeffizient x in Volumen-%, unter VII die Anfangskonzentration a des beigemischten Knallgases. Zur Ermittlung der letztern wurde ein CO_2-Strom, der mit Funken behandelt war, durch den kalten Apparat mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten geschickt. Die Konzentration erwies sich der Strömungsgeschwindigkeit ziemlich proportional und wurde daher in der Tabelle interpoliert.

Trägt man die erhaltenen x- und t-Werte graphisch auf, so erhält man folgendes Bild (Fig. 2), das ganz analog Fig. 1 ist, und woraus der Gleichgewichtswert $(a - x_0) = 0{\cdot}1$ extrapoliert werden kann.

Wie zu sehen, sind die beiden zunächst liegenden Werte, die gefunden sind, noch recht weit von diesem Mittelwert entfernt, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist noch recht langsam, und eine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes im Austrittsrohr des Apparates nicht zu befürchten.

Zur Entscheidung der Frage, nach welcher Ordnung die Reaktion der Kurve I, d. h. der Kohlensäurebildung aus Knallgas verläuft, werde hier genau dieselbe Rechenmethode mit denselben Bezeichnungen angewandt wie beim Wasserdampf (vgl. S. 520).

Man hat hier für die beiden in Frage kommenden Ordnungen die Formeln:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)^3 - v \quad \text{(trimolekular)}, \tag{1}$$

$$\frac{dt}{dx} = k_2(a - x)^2 - v \quad \text{(bimolekular)}, \tag{2}$$

wo v die konstante Bildungsgeschwindigkeit des Knallgases bedeutet. Zur Bestimmung von v gibt Tabelle 3 die Zahlen:

$a - x$	t	$\frac{d(a-x)}{dt} = 0$
0	0	—
0·007	0·15	0·047
0·0175	0·37	0·048
0·027	0·59	0·043

Die Bildungsgeschwindigkeit ist also klein und zu rund 0·05 anzusetzen.

Es möge nun k_1 aus der integrierten Gleichung (1) berechnet werden zunächst unter Weglassung von v:

$$k_1 = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right). \tag{3}$$

Tabelle 3 gibt die Zahlen:

$a-x$	a	t	k_1
0·53	4	0·143	12·2
0·36	4	0·172	19·4
0·19	4	0·515	26·8

(Für a ist hier konstant 4% gesetzt, da es, wie leicht zu sehen, kaum auf die Grösse ankommt.)

v war 0·05, ist also nicht ohne weiteres zu vernachlässigen, vielmehr ist Gleichung (1) zu integrieren mit Berücksichtigung von v:

$$\frac{dx}{k_1(a-x)^3 - v} = dt,$$

$$\frac{dx}{k_1(a-x)^3\left(1 - \frac{v}{k_1(a-x)^3}\right)} = dt.$$

Da $\frac{v}{k_1(a-x)^3}$ jedenfalls sehr klein ist, kann man schreiben:

$$\frac{dx}{k_1(a-x)^3} + \frac{dx\,v}{k_2(a-x)^6} = dt,$$

woraus das Integral folgt:

$$\frac{1}{2t}\left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right) + \frac{v}{5kt}\left(\frac{1}{(a-x)^5} - \frac{1}{a^5}\right) = k_1. \tag{4}$$

Wie leicht zu sehen, ist hier gegen Gleichung (3) noch ein Korrektionsglied getreten, worin v und k_1 vorkommen. Für dies k_1 kann man den früher erhaltenen Wert setzen, die Korrektion berechnen und zum ersten k_1-Wert addieren:

k_1 unkorr.	Korrektion	k_1 korr.
12·2	0·14	12·3
19·4	0·49	19·9
26·8	5·85	32·6
		Mittel 21·6

Man erhält hieraus für den Gleichgewichtswert $(a-x_0)$ (vgl. S. 521):

$$a - x_0 = \sqrt[3]{\frac{v}{k_1}} = \sqrt[3]{\frac{0·05}{21·6}} = 0·132 \text{ (trimolekular).}$$

Bei der bimolekularen Auffassung erhält man nach der integrierten Formel (2) (vgl. Seite 521) die k_2-Werte:

$k_2 = 11·5;\ 14·7;\ 9·5$ oder als Mittel 11·9.

Dies, in die Gleichgewichtsformel eingesetzt, gibt (vgl. Seite 521):

$$a - x_0 = \sqrt[2]{\frac{v}{k_2}} = 0{\cdot}065 \text{ (bimolekular).}$$

Während also der nach der trimolekularen Auffassung berechnete $a - x_0$-Wert 0.13 nahe mit dem extrapolierten 0·1 übereinstimmt, passt der bimolekular berechnete 0·065 weniger dazu. Die Reaktion verläuft also wahrscheinlich trimolekular bei ca. 1200—1300°.

Da diese Versuche mit der kleinen Porzellankugel nur als Vorversuche benutzt wurden, sind die eben angestellten Betrachtungen über die Reaktionsordnung der Knallgasvereinigung bei Wasserdampf natürlich nicht als exakt zu bezeichnen. Bei den wenigen Zahlen vermögen sie vielmehr nur ein Bild davon zu geben und den trimolekularen Verlauf als höchst wahrscheinlich, aber noch nicht als exakt bewiesen hinzustellen. Eine derartige Untersuchung lag ausserhalb des Planes.

Mit den Erfahrungen aus diesen Vorversuchen wurden nun die definitiven Experimente gemacht, die in der folgenden Arbeit beschrieben sind.

2. Zweite Methode.

Bei höhern Temperaturen als 1300° erscheint die Methode des Durchleitens nicht mehr geeignet, und es muss der Dissociationszustand im Ofen selbst direkt bestimmt werden können, was die Methode des Herrn Löwenstein[1]) aus dem Göttinger Institut ermöglicht. Er brachte in einen von Wasserdampf durchströmten Ofen eine evakuierte Platinbirne, die mit einem Manometer verbunden war. Dieses gab dann unmittelbar den Wasserstoffdruck an, der im Ofen herrschte, da der Wasserstoff durch die Platinwand hindurchdiffundierte. Herr Löwenstein selbst hat Versuche bei ca. 1600° angestellt. Es erschien nun wünschenswert, diese Untersuchung bis auf 2000° auszudehnen mit Hilfe von den schon früher von Herrn Nernst[2]) vorgeschlagenen und benutzten Iridiumgefässen.

Nachdem Vorversuche ergeben hatten, dass Wasserstoff hinreichend geschwind durch Iridium diffundiert, wurde nach manchen fehlgeschlagenen Experimenten folgende Versuchsanordnung benutzt.

Der Ofen bestand aus einem 25 cm langen, 15 mm weiten Iridiumrohr, an das 1 mm dicke Platinscheiben zur Zuführung eines starken, niedergespannten Wechselstromes dicht angeschweisst waren. Diese Scheiben verjüngten sich an den Enden zu 2 cm langen Platinrohren,

---

[1]) Diese Zeitschr. 54, 707 (1906).
[2]) Z. f. Elektrochem. 9, 622 (1903).

an die Messingfassungen hart angelötet waren, und zwar an der einen Seite ein weites ca. 7 cm langes Messingrohr, auf das ein Gefäss voll

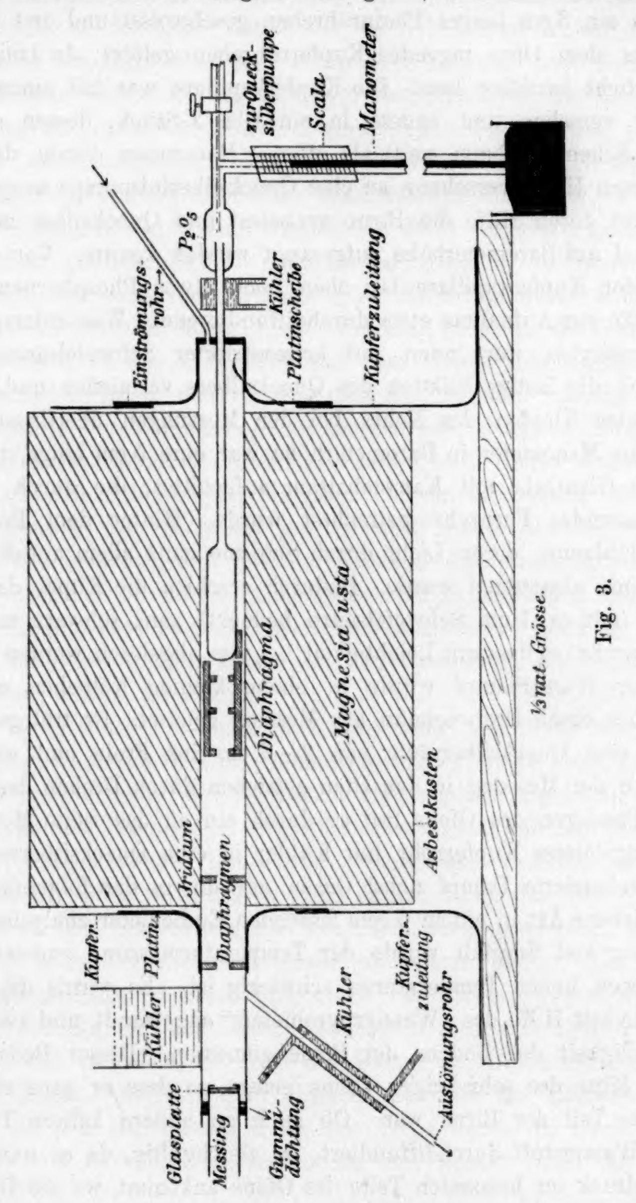


Fig. 3.
⅓ nat. Grösse

Wasser zur Kühlung aufgelötet war (das Wasser geriet beim Versuch in lebhaftes Kochen), an der andern Seite eine Platte, durch deren eine

Bohrung der Wasserdampf einströmte, und durch deren andere Bohrung die „Iridiumbirne" mit ihrem Halse durchragte. Der Hals der Birne war an ein 3 cm langes Platinröhrchen geschweisst und erst dieses an ein aus dem Ofen ragendes Kupferröhrchen gelötet, da Iridium sich nicht dicht hartlöten lässt. Die Kupferkapillare war mit einem kleinen Kühler versehen und endete in ein Glas-*T*-Stück, dessen einer 1 m langer Schenkel (2 mm weit) als offenes Manometer diente, der andere mit einem Hahn versehene an eine Quecksilberluftpumpe angeschlossen war, mit deren Hilfe die Birne evakuiert und Quecksilber im offenen Schenkel auf Barometerhöhe aufgesaugt werden konnte. Vor der Mündung der Kupferkapillare lag oben noch etwas Phosphorpentoxyd in Glaswolle zur Aufnahme etwa durchdiffundierenden Wasserdampfes. Das Manometerrohr war innen mit konzentrierter Schwefelsäure benetzt, wodurch die lästige Stiktion des Quecksilbers vermieden und ein fortwährendes Klopfen des Rohrs bei den Messungen überflüssig wurde. Oben am Manometer in Barometerhöhe war eine 5 cm lange, in $^1/_{10}$ mm geteilte Glasskala mit Kanadabalsam aufgekittet, die durch ein stark vergrösserndes Fernrohr betrachtet wurde. Hinter dem Rohr stand eine Glühlampe, deren Licht durch Schirme ganz allein auf die Quecksilbersäule abgegrenzt wurde. Dadurch erschien die Kuppe des Quecksilbers (mit ca. 1 cm Schwefelsäure bedeckt) ganz schwarz und scharf im Fernrohr, so dass mit Leichtigkeit $^1/_{100}$ mm abgelesen werden konnten.

Der Wasserdampf wurde in einem kleinen Kölbchen entwickelt und über einen Dreiweghahn aus Messing geleitet. Er trat gewöhnlich durch eine Quecksilbersäule von 2—3 cm ins Freie und wurde nur während der Messung in den Ofen getrieben durch Drehen des Hahnes. Nach Passieren des Ofens trat er durch ein an das weite Messingrohr hart angelötetes Kupferrohr mit Kühler in eine Quecksilberwanne, wo der kondensierte Dampf nebst Gasen auf die in der folgenden Arbeit beschriebene Art in einem 6 ccm fassenden Eudiometer analysiert wurde.

Sehr viel Sorgfalt wurde der Temperaturmessung zugewandt, die bei diesen hohen Temperaturen schwierig ist. Es wurde die optische Methode mit Hilfe des „Wannerpyrometers" angewandt, und zwar wurde die Helligkeit des Bodens der Birne gemessen. Dieser Boden wurde in die Mitte des sehr langen Ofens gelegt, so dass er ganz sicher der heisseste Teil der Birne war. Ob auch an andern kältern Teilen der Birne Wasserstoff durchdiffundiert, ist gleichgültig, da es nur auf den Partialdruck im heissesten Teile des Ofens ankommt, wo die Diffusionsgeschwindigkeit am grössten ist. Der Boden der Birne war mattiert und mit einer Mischung von Manganoxyd und Magnesia bestrichen. Ausserdem

waren im Ofen noch mit Manganoxyd[1]) bestrichene Diaphragmen aus reiner Magnesia (von der Königl. Porzellanmanufaktur) aufgestellt, so dass beim Hineinblicken in den Ofen durch das weite Messingrohr nur der glühende Boden der Birne ohne jede Perspektive zu sehen war. Durch alle diese Kautelen wurde erfahrungsgemäss mit Sicherheit die Bedingung erfüllt, die zur optischen Temperaturmessung notwendig ist, nämlich dass man einen „schwarzen Körper" photometriert. Die Messung geschah bei offenem Ofen, ohne dass Wasserdampf einströmte. Während des Durchströmens wurde eine Glasscheibe dicht vorgesetzt und wieder photometriert. Natürlich wurde dadurch die Helligkeit vermindert. Man konnte sich aber so davon überzeugen, ob die Temperatur während des Durchströmens konstant blieb. Leider beschlug mitunter das Glas, wenn frisches Wasser in das Kühlgefäss auf dem Messingrohr nachgegossen werden musste, und es dadurch aus dem Kochen kam. Im allgemeinen aber gestattete die Vorrichtung zu konstatieren, dass die Temperatur nicht sank beim Einblasen von Wasserdampf. Die Birne wurde übrigens durch eine Scheibe von Magnesia vor der Berührung der Ofenwand geschützt. Der Ofen war gut „glasiert"[2]) zum Schutze vor Verstäubung des Iridiums, und um die Diffusion des Wasserstoffes durch die Ofenwand zu vermindern. Der Wasserstoff nämlich geht nicht bloss durch die Birne, sondern auch durch den Ofen, weshalb eben der Dampf nachher analysiert werden muss, um den Überschuss des Sauerstoffes in Rechnung ziehen zu können.

Der Gang eines Versuches war folgender. Die Birne wurde mit dem 1 Liter fassenden Vakuum einer Quecksilberpumpe verbunden, der Hahn abgeschlossen und der 0-Punkt des Manometers abgelesen. Gleichzeitig wurde die Temperatur festgestellt durch den offenen Ofen hindurch von einem zweiten Beobachter. Dann wurde das Glas vorgesetzt und damit der Ofen verschlossen, noch einmal durch das Glas hindurch photometriert und der Dreiweghahn des Kochkolbens umgestellt, wodurch der Dampf zum Passieren des Ofens gezwungen wurde. Das Manometer begann sofort zu fallen und wurde von einem zweiten Beobachter alle halbe Minuten abgelesen. Inzwischen wurde fortwährend photometriert, um zu sehen, ob nicht der Dampf die Birne abkühlte, was aber nie eintrat. Nach ca. fünf Minuten pendelte das Manometer nur noch um ein paar Hundertstel Millimeter. Dann wurde der Dreiweghahn umgestellt und das Glas weggenommen und wieder rasch der offene

[1]) Alle andern schwarzen Oxyde sind flüchtig, zumal im Wasserdampf.

[2]) d. h. wiederholt mit einer Lösung von Yttrium- und Thoriumnitrat bestrichen und geglüht nach Angabe unseres Mechanikers, Herrn O. Schlüter.

Ofen anphotometriert. Sowie Luft zutrat, fing das Manometer wieder an zu steigen, da der Wasserstoff herausdiffundierte. Um den Luftzutritt zu beschleunigen, wurde noch Luft eingeblasen, bis das Manometer nicht mehr stieg. Dann wurde es mit dem Luftpumpenvakuum verbunden durch Öffnen des Hahnes und ein eventuelles Ansteigen beobachtet. Dieses Ansteigen bedeutet nur, dass sich der 0-Punkt während des Versuches verschoben hat durch Erschütterungen und dergl. Denn ein „Gang" findet nicht statt. Etwa durchtretender Dampf wird vom Phosphorpentoxyd absorbiert, und Luft tritt in den letzten paar Minuten des Einblasens nur ganz wenig durch. Um dies zu beweisen, ist weiter unten ein Versuch verzeichnet, wo der „Gang" längere Zeit hindurch beobachtet ist, der durch Diffusion von Luft hervorgerufen ist. Er ist so minimal, dass man wohl sagen kann, dass ein Iridiumgefäss bei 2000° fast vollkommen Barometerleere längere Zeit hindurch bewahrt. Während des Durchströmens von Dampf wurde der austretende Dampf analysiert. Da die Quecksilberwanne und die Drosselung durch die Kapillaren den Druck des Dampfes erhöhten, wurde zweimal an das offene Ende des Ofens anstatt des Glases ein offenes Quecksilbermanometer angesetzt, und Dampf unter gleichen Umständen wie sonst durchgeschickt. Es zeigte ca. 20 mm Überdruck an, pendelte aber um 5 mm. Da der Barometerstand 764 mm betrug, hatte der Dampf im Innern des Ofens rund 780 mm Druck. Zur Analyse und Korrektion ist noch folgendes zu bemerken. Der Ofen hatte leider am Ausströmungsende ein winziges Loch, durch das etwas Luft mitgerissen wurde. Da dieser Sauerstoff nicht mit der Birne in Berührung gewesen war, wurde ein Viertel des gefundenen Stickstoffes (d. h. der Luftsauerstoff) vom Gesamtsauerstoff abgezogen. Ausserdem lag die Birne ganz in der einen Hälfte des Ofens. Der in der zweiten Hälfte neu hinzukommende Sauerstoffüberschuss kam deshalb für das allein zu messende Gleichgewicht in der Nähe der Birne nicht mehr in Betracht. Es wurde daher nur die Hälfte des Sauerstoffüberschusses zur Korrektur verwandt. Im folgenden mögen nun zwei Versuche im einzelnen aufgeführt werden:

I.	Temperatur	Druck in mm	Bemerkung
	1879°	0·00	
	(1869°)	6·22	Dampf eingeleitet, durch Glas photometriert.
		7·57	
		8·20	
		9·02	
		9·37	
	(1870°)	9·52	
		9·57	

Temperatur	Druck in mm	Bemerkung
(1870°)	9·67	
	9·67	
	9·67	
	9·66	
	9·67	
1897°	—	Luft eingeblasen, Dampf abgestellt, ohne Glas photometriert.
	—	
	—	
	—	
	0·02	
	0·02	Luftpumpenhahn geöffnet.

Analyse: pro Min. kamen: ccm
0·9 Wasser
0·1 Knallgas
1·1 Sauerstoff (Gesamt)
1·2 Stickstoff

daher Sauerstoffüberschuss: $1{\cdot}1 - \frac{1{\cdot}2}{4} = 0{\cdot}8$

„ Sauerstoffkorrektion: $\frac{0{\cdot}8}{2} = 0{\cdot}4$

Nullpunkt vor Versuch: 0·00 ⎫
„ nach „ 0·02 ⎭ 0·01

Effekt also: 9·67 — 0·01 = 9·66 mm.

Nun ist: $[H_2] = \frac{0{\cdot}9 . 1242 . 9{\cdot}66}{780} = 13{\cdot}8$

$[H_2]^2 . [O_2] = \frac{y^2}{2} = 13{\cdot}8^2(6{\cdot}9 + 0{\cdot}4)$ (vgl. die folgende Arbeit, S. 537)

$y = 13{\cdot}9$

wo y den korrigierten Partialdruck des Wasserstoffs bedeutet.

Der Dissociationsgrad x ist also:

$$x = \frac{13{\cdot}9 . 100}{0{\cdot}9 . 1242} = 1{\cdot}25\,\%.$$

II. Hier sei nur der Gang angegeben ohne die Korrektionsrechnung:

Temperatur	Druck in mm	Bemerkung
1985°	0·00	
	0·06	
	0·07	
	0·13	
	0·14	
	0·16	
	0·11	
1985°	0·13	Dampf eingeblasen.
(1959°)	2·64	durch Glas photometriert.
	11·04	

Temperatur	Druck in mm	Bemerkung
(1959°)	12·49	
	12·13	
	12·19	
	12·34	
	12·64	
	12·79	
	12·84	
(1954°)	12·54	
	12·54	
	12·89	
	13·09	
	13·29	
	13·32	
	13·34	
	13·39	
(1962°)	13·36	
	13·39	
	13·45	
	13·34	
	13·34	Luft eingeblasen.
1981°	—	ohne Glas photometriert.
	—	
	—	
	0·54	nach 21 Min. Versuchsdauer.
	0·24	nach Öffnen des Hahns zur Pumpe.
Nullpunkt	0·19	Effekt 13·34—0·19 = 13·15 mm.

Dieser Versuch zeigt, dass während mehrerer Minuten das Manometer durch Luftdiffusion nur um $^1/_{10}$ mm fällt.

Bei einer Anzahl derartiger Versuche ergaben sich die in folgender Tabelle 4 zusammengestellten Zahlen.

Tabelle 4.

I.	II.	III.	IV.	V.
Effekt in mm	x % unkorrigiert	x % korrigiert	t	Strömungsgeschwindigkeit
13·77	1·77	1·78	1981	868
14·15	1·82	1·84	1985	1490
13·15	1·69	1·71	1983	1118
13·29	1·70	1·72	1985	1690
13·61	1·74	1·78	1985	1365
9·66	1·24	1·25	1889	1115
8·86	1·14	1·18	1889	1115
8·63	1·11	1·14	1873	992
8·93	1·14	1·16	1878	1611
8·86	1·14	1·16	1879	?

Hier sind in I. die Effekte angegeben, d. h. die mm-Ausschlag, um die das Manometer sank, wenn sich die Birne im Dampf befand; unter II. die prozentuale Dissociation ohne Anwendung einer Korrektur wegen des überschüssigen Sauerstoffs, unter III. die x mit dieser Korrektur. Diese Korrekturen sind also durchweg sehr unbedeutend. In IV. steht die Temperatur, die aus den Ablesungen des Wannerpyrometers (Mittel aus Anfang- und Endtemperatur eines Versuchs) berechnet sind. Diese Berechnungen sind unter der durchaus sichern Annahme, dass der Boden der Birne als schwarzer Körper strahlte, nach genauer Prüfung des Instrumentes[1]) ausgeführt. Die Ungenauigkeit von t dürfte 10—15° nicht übersteigen.

Unter V. schliesslich sind die Strömungsgeschwindigkeiten des Dampfes in ccm pro Minute angegeben.

Als Mittelwerte resultieren:

t	x %
1882	1·18
1984	1·77

Zum Schluss erlaube ich mir, Herrn Prof. Nernst für Anregung und Beihilfe zu dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

[1]) Nernst und Wartenberg, Verhandl. d. d. physik. Ges. 8, 48 (1906).

Die Dissociation von Wasserdampf. II.

Von

W. Nernst und **H. v. Wartenberg.**

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

1. Versuchsanordnung.

Nachdem die in der vorigen Arbeit mitgeteilten Vorversuche bereits gelehrt hatten, dass mit Porzellangefässen sich günstige Resultate erzielen liessen, während Versuche mit Gefässen aus Platin, Quarz oder Silber Hindernisse sehr verschiedener Natur bereitet hatten, benutzten wir auch bei unsern definitiven Versuchen von der Königlichen Porzellanmanufaktur angefertigte, aussen glasierte Gefässe der in Fig. 1 angegebenen Form. Sie bestanden aus einem länglichen Gefäss, an das sich einerseits eine Kapillare von 0·5 mm Lumen, anderseits ein etwa 6 mm weites Rohr anschloss, das mit einem T-förmigen Ansatz versehen war. Die genauern Dimensionen des Rohres wie auch der übrigen Teile sind aus der Figur zu entnehmen.

In das weite Rohr war ein Thermoelement von Heraeus eingeführt, welches in ein vorn zugeschmolzenes, dünnwandiges, glasiertes Porzellanrohr gesteckt war. Das Ansatzrohr diente zum Einleiten des Wasserdampfes, der in einem Gefäss der beigezeichneten Form entwickelt wurde. Ein Kölbchen von ca. 250 ccm Inhalt war mit zwei eingeschmolzenen Platindrähten versehen, durch die ein gemessener, mittels eines Präzisionsinstruments abzulesender Strom behufs Entwicklung von bekannten Mengen Knallgas geschickt werden konnte. Ausserdem war noch ein Quecksilbermanometer zur angenäherten Druckmessung angebracht; der daran befindliche Hahn diente zur Dämpfung der Schwankungen der Quecksilbersäule. Da bei allen Versuchen etwas Knallgas entwickelt wurde, so erfolgte das Sieden und demgemäss auch das Durchleiten des Wasserdampfes sehr regelmässig. Das Wasser war etwas alkalisch gemacht, um auch Spuren von Wasserstoffsuperoxydbildung bei der Elektrolyse zu vermeiden; die Dichtungen geschahen durch Gummischläuche. Der aus dem Porzellanrohr austretende Wasserdampf strömte durch eine mit Siegellack angekittete Glaskapillare in

eine kleine Quecksilberwanne und wurde in einem Eudiometer von 18 cm Länge und einem Inhalt von 3 ccm kondensiert und aufgefangen. Es konnten so Knallgasmengen von wenigen Hundertstel ccm noch gemessen werden. Zur weitern Kontrolle wurde Wasserdampf, dem kleine Mengen von Knallgas elektrolytisch beigemengt waren, in der beschriebenen Versuchsanordnung bei nur schwacher Erhitzung des Porzellangefässes durchgeschickt und das Knallgas in guter Übereinstimmung mit den nach Faradays Gesetz berechneten gefunden. Vielleicht dürfte sogar eine derartige Versuchsanordnung, bei der durch den kochenden Wasserdampf das Knallgas sicherlich praktisch stets

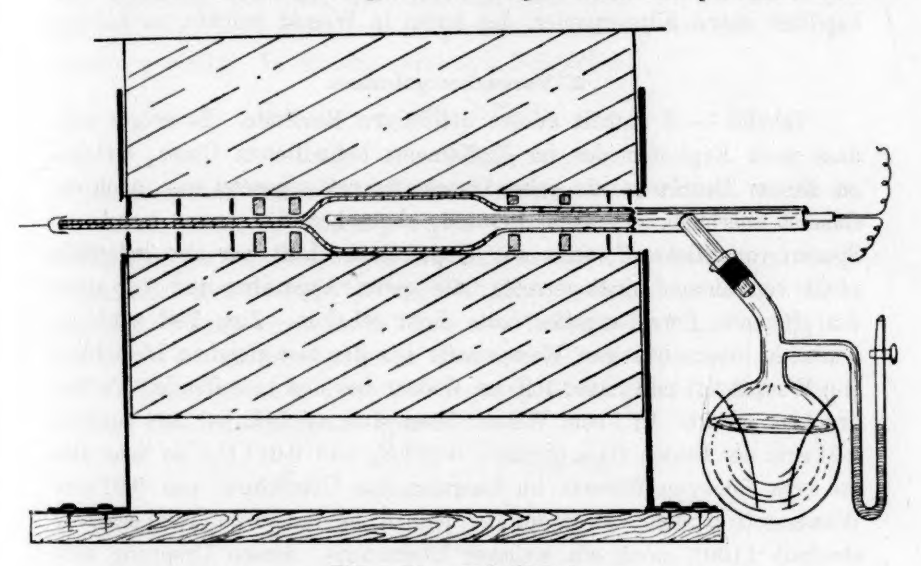


Fig. 1 (1/3 natürl. Grösse).

quantitativ entfernt wird, und bei welcher daher nicht nur die Korrektion wegen der Löslichkeit der Gase äusserst klein ist, sondern auch eine gegenseitige Einwirkung der beiden Gase an den Elektroden nicht in Frage kommt, ein sehr genaues Knallgasvoltameter darstellen.

Als elektrische Heizvorrichtung benutzten wir ein Platinrohr von 0·2 mm Wandstärke, an welches schwachfedernde Kupferbleche als Elektroden hart angelötet waren. Das Rohr war aussen durch in einem Asbestkasten befindliche Magnesia isoliert. Als Heizstrom diente Wechselstrom von etwa 1·8 Volt und 300 Ampère, der von einem rotierenden Gleichstrom-Wechselstrom-Umformer geliefert und durch einen passend gewickelten Transformator auf die gewünschte niedrige Spannung transformiert wurde. Auf Grund vieler Erfahrungen hat sich ergeben, dass

solche Platinöfen aus einem massiven Rohr an Gleichmässigkeit der Temperatur und vor allem an Haltbarkeit und daher schlieslich auch an Billigkeit den gewickelten Platinöfen ganz ausserordentlich überlegen sind. Nachdem zur Verhinderung der Wärmestrahlung eine Reihe von Schamotte- und Asbestscheiben, wie gezeichnet, auf die beiden Röhren des Porzellangefässes geschoben waren, zeigte sich bei der Prüfung der Temperatur im Innern des Porzellangefässes durch Verschieben des Thermoelements, dass selbst bei 1100° keine Temperaturdifferenzen von über 10° im Innern des Gefässes vorhanden waren.

Es erwies sich als nützlich, den austretenden Teil der Porzellankapillare durch Filtrierpapier, das unten in Wasser tauchte, zu kühlen.

2. Versuchsergebnisse.

Tabelle 1—3 enthält unsere definitiven Resultate. Es zeigte sich, dass nach Explosion des im Eudiometer befindlichen Gases, welches zu diesem Zwecke in ein hohes Quecksilbergefäss gesetzt war, noch ein Gasrest überblieb. Derselbe bestand, abgesehen von kaum messbaren Spuren von Stickstoff, stets aus Wasserstoff. Luft war also jedenfalls nicht von aussen hineingetreten, die ganze Apparatur und vor allem das glühende Porzellangefäss hatte dicht gehalten. Zum Teil wird das Auftreten überschüssigen Wasserstoffs aus der fast gleichen Löslichkeit von Wasserstoff und Sauerstoff im Wasser bei den betreffenden Partialdrucken erklärt. In 1 ccm Wasser lösen sich nämlich bei 20° rund je 0·01 ccm der beiden Gase (genauer 0·013 H_2 und 0·011 O_2), so dass also pro ccm flüssigen Wassers im Gasraum ein Überschuss von 0,01 ccm Wasserstoff entsteht. Es findet sich jedoch, besonders bei Temperaturen oberhalb 1100°, noch ein weiterer Überschuss, dessen Ursprung sich vermutlich aus einem Angriff des Wasserdampfs auf das Porzellangefäss, bzw. darin vorhandene Oxydulverbindungen, erklärt. Wie dem auch sei, der Tatsache des überschüssigen Wasserstoffs musste Rechnung getragen werden, weil er die Dissociation ein wenig zurückdrängt, wie mit Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung ja leicht berechnet werden kann (s. w. u.).

Die Tabellen werden am einfachsten verständlich werden, indem wir etwa den ersten Versuch von Tabelle 1 als Beispiel berechnen. Bei diesem Versuche, der 30 Minuten dauerte, waren dem Wasserdampf 0·086 Volumen-% Wasserstoff und daher auch die äquivalente Menge Sauerstoff elektrolytisch beigemengt. Aufgefangen wurden 2·15 ccm Wasser, so dass also die Strömungsgeschwindigkeit 0·072 (Spalte 3 und 4) betrug; die gefundene Knallgasmenge enthält Spalte 5, während in Spalte 6 der Rückstand verzeichnet ist; die gelöste Knallgasmenge beträgt 2·15

mal 0·02, wozu von dem rückständigen Wasserstoff noch 0·0215 hinzuzufügen ist, in Summa also 0·065, welche Zahl in der siebenten Spalte verzeichnet ist. Es verbleibt also ein Überschuss von 0·08 — 0·02 = 0·06 ccm Wasserstoff, dessen Einfluss auf die Dissociation nach dem Gesetz der Massenwirkung sich folgendermassen berechnet. Da die aktive Masse des Wasserdampfs praktisch konstant bleibt, so muss:

$$[H_2]^2 . [O_2] = \frac{a^3}{2}$$

sein, wenn a den Wert der Dissociation ohne Überschuss an Wasserstoff bedeutet; bei vom Gleichgewicht entfernten Werten ist obiges Produkt der Geschwindigkeit proportional, mit der es dem Gleichgewicht zustrebt. In unserm speziellen Beispiel ist:

$$(0{\cdot}275 . {}^2/_3 + 0{\cdot}06)(0{\cdot}275\,{}^1/_3) = \frac{a^3}{2}$$

oder:

$$a = 0{\cdot}221;$$

da die insgesamt gefundene Wasserstoffmenge 0·243 betrug, so ist die Korrektion selbst in diesem, wegen der Kleinheit der vorhandenen Knallgasmenge ganz besonders ungünstigen Falle immerhin nicht sehr bedeutend. Auf 0° und 760 mm reduziert — der obige Wert bezieht sich auf 20° und einen Partialdruck von 723 mm — folgt für a 0·196, welcher Wert in der vorletzten Spalte sich befindet. Da schliesslich 1 g Wasserdampf unter Normalbedingungen 1242 ccm anfüllen würde, so folgt als Endwert (letzte Spalte):

$$x = \frac{0{\cdot}196}{2{\cdot}15 . 1242} = 0{\cdot}0073\,\%.$$

Tabelle 1.

$\varepsilon = 10{\cdot}80$ $\varepsilon_0 = 10{\cdot}10$ $t = 1124°$

Versuchsdauer	Elektrolytisch beigemengtes Knallgas mal $^2/_3$	Wasser	ccm Wasser pro Min.	Gefundenes Knallgas	Andere Gase	Gelöstes Knallgas	Überschuss an Wasserstoff	Korrigiertes Knallgas mal $^2/_3$	Austretendes Knallgas mal $^2/_3$	x %
30	0·0086 %	2·15	0·072	0·21	0·08 H_2 0·01 N_2	0·065	0·06	0·196	0·0073 %	0·0075
22	0·0227 „	2·10	0·093	0·38	0·12 H_2 0·04 N_2	0·063	0·10	0·319	0·0123 „	
20	0·0149 „	2·08	0·104	0·40	0·02 H_2 0·01 N_2	0·062	0·00	0·273	0·0105 „	
10	0·0027 „	2·32	0·232	0·18	0·02 H_2	0·069	0 00	0·147	0·0051 „	0·0080
10	0·0230 „	2·02	0·202	0·53	0·10 H_2 0·02 N_2	0·060	0·08	0·391	0·0155 „	
9	0·0123 „	2·05	0·228	0·40	0·02 H_2	0·061	0·00	0·272	0·0106 „	
										0·0078

Tabelle 2.

$\varepsilon = 11{\cdot}80$ $\varepsilon_0 = 10{\cdot}08$ $t = 1207^\circ$

Versuchs-dauer	Elektro-lytisch bei-gemengtes Knallgas mal $^2/_3$	Wasser	ccm Wasser pro Min.	Gefundenes Knallgas	Andere Gase	Gelöstes Knallgas	Überschuss an Wasserstoff	Korrigiertes Knallgas mal $^2/_3$	Austretendes Knallgas mal $^2/_3$	x %
20	0·0779 %	1·19	0·060	0·43	0·06 H_2 0·13 N_2	0·036	0·04	0·315	0·0211 %	
20	0·0558 „	1·66	0·083	0·52	0·02 N_2 0·02 H_2	0·050	0·00	0·443	0·0213 „	0·0188
20	0·0351 „	1·75	0·087	0·57	0·10 H_2 0·18 N_2	0·052	0·08	0·420	0·0192 „	
20	0·0157 „	1·97	0·097	0·75	0·20 N_2	0·059	0·00	0·456	0·0186 „	
8	0·0278 „	1·78	0·222	0·74	0·02 H_2	0·053	0·00	0·476	0·0214 „	0·0198
10	0·0030 „	2·06	0·206	0·64	0·03 H_2	0·062	0·01	0·422	0·0164 „	
6	0·0046 „	2·04	0·340	0·63	0·04 H_2 0·04 N_2	0·061	0·02	0·426	0·0167 „	0·0181
6	0·0138 „	2·06	0·342	0·68	0·04 H_2 0·04 N_2	0·062	0·02	0·455	0·0177 „	
										0·0189

Tabelle 3.

$\varepsilon = 12{\cdot}8$ $\varepsilon_0 = 10{\cdot}11$ $t = 1288^\circ$

Versuchs-dauer	Elektro-lytisch bei-gemengtes Knallgas mal $^2/_3$	Wasser	ccm Wasser pro Min.	Gefundenes Knallgas	Andere Gase	Gelöstes Knallgas	Überschuss an Wasserstoff	Korrigiertes Knallgas mal $^2/_3$	Austretendes Knallgas mal $^2/_3$	x %
13	0·0258 %	1·56	0·120	1·06	0·10 H_2	0·047	0·08	0·663	0·0340 %	
13	0·0076 „	1·59	0·122	1·06	0·02 H_2	0·048	0·00	0·618	0·0310 „	0·0343
12	0·0498 „	1·49	0·124	0·78	0·16 H_2	0·045	0·14	0·578	0·0311 „	
6	0·0376 „	1·49	0·247	1·04	0·04 H_2	0·045	0·02	0·613	0·0330 „	
6	0·0247 „	1·50	0·250	0·98	0·04 H_2	0·045	0·02	0·653	0·0350 „	0·0340
6	0·0062 „	1·50	0·250	1·03	0·02 H_2	0·045	0·00	0·616	0·0328 „	

In den vorstehenden Tabellen bedeutet ferner ε die abgelesene elektromotorische Kraft des Thermoelements in Millivolt, ε_0 diejenige beim Goldschmelzpunkt (1064°).

3. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Der einfachste und sicherste Weg zur Ableitung der Gleichgewichtswerte dürfte folgender sein.

Wenn man die bei einer bestimmten Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit gefundenen Werte von x aufträgt (vgl. Fig. 2), indem als Abszissen die Mengen elektrolytisch hinzugefügten Wasserstoffs dienen, so findet man dieselben ziemlich nahe auf einer Geraden liegend. Demgemäss kann man einfach und sicher alle Werte, die einem

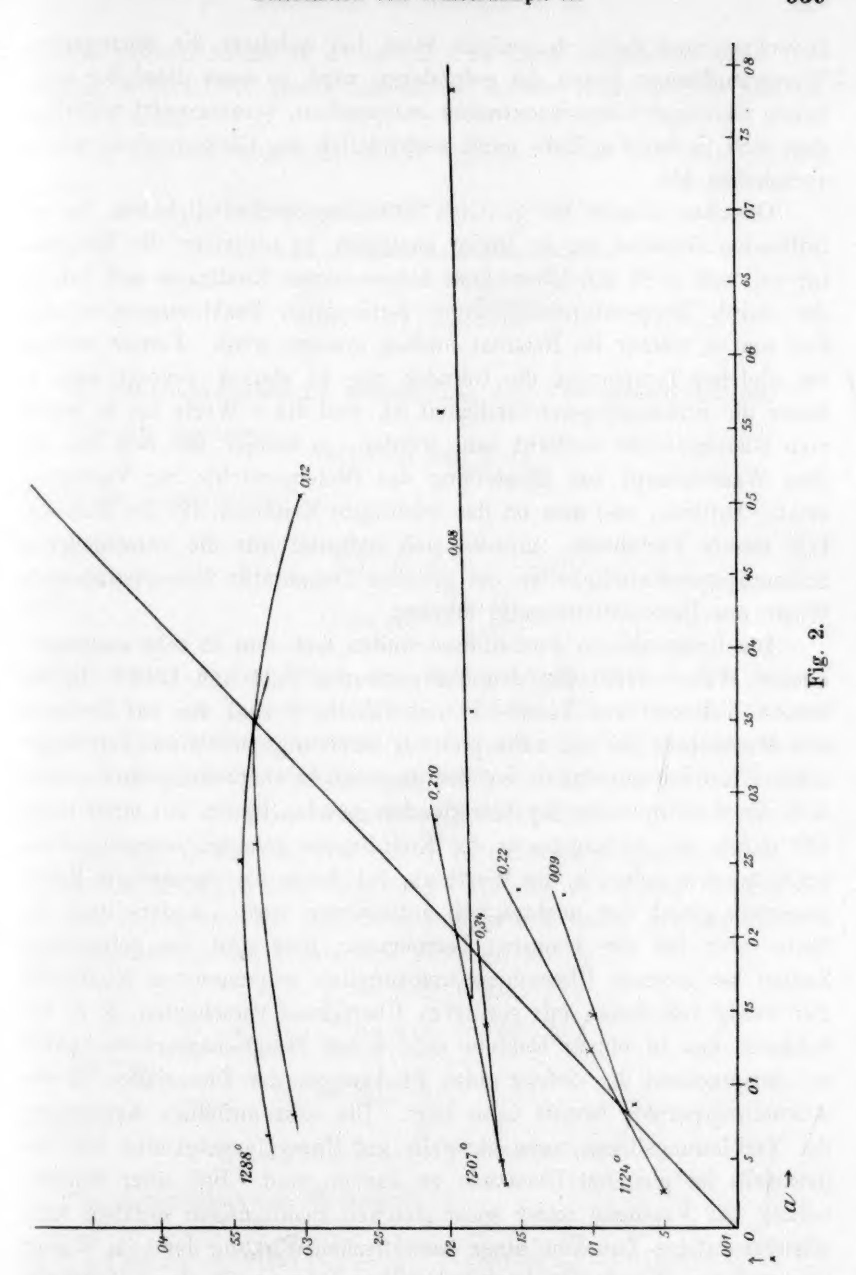


Fig. 2.

beliebigen Werte der beigemengten Wasserstoffmenge entsprechen, durch geradlinige Interpolation (oder auch geringe Extrapolation) ermitteln.

Berechnet man daher denjenigen Wert, bei welchem die hinzugefügte Wasserstoffmenge gleich der gefundenen wird, so muss diese der wirklichen Gleichgewichtskonzentration entsprechen, vorausgesetzt natürlich, dass sich in der Kapillare nicht nachträglich das Gleichgewicht wieder verschoben hat.

Offenbar müssen bei gleichen Strömungsgeschwindigkeiten die betreffenden Geraden um so steiler ansteigen, je niedriger die Temperatur ist, weil z. B. ein Überschuss beigemengten Knallgases sich infolge der durch Temperaturerniedrigung verringerten Reaktionsgeschwindigkeit um so stärker im Resultat fühlbar machen wird. Ferner müssen bei gleicher Temperatur die Geraden um so stärker geneigt sein, je höher die Strömungsgeschwindigkeit ist, weil die x-Werte um so weiter vom Gleichgewicht entfernt sein werden, je kleiner die Zeit ist, die dem Wasserdampf zur Einstellung des Gleichgewichts zur Verfügung steht. Drittens, und dies ist das wichtigste Kriterium für die Zulässigkeit unsers Verfahrens, müssen sich natürlich für die verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten bei gleicher Temperatur übereinstimmende Werte des Dissociationsgrades ergeben.

Die besprochenen Verhältnisse finden sich nun in sehr ausgesprochener Weise erfüllt bei den Temperaturen 1124 und 1207°. In der letzten Kolumne von Tabelle 1 und Tabelle 2 sind die aus Gruppen von Beobachtungen mit nahe gleicher Strömungsgeschwindigkeit abgeleiteten Zahlen bezeichnet; bei der graphischen Darstellung sind es einfach die Schnittpunkte der betreffenden geraden Linien mit einer unter 45° durch den Anfangspunkt der Koordinaten gelegten Geraden; diese Schnittpunkte geben ja die Werte an, bei denen die zugemengte Knallgasmenge gleich der nachträglich gefundenen wird. Anders liegt die Sache aber bei der höchsten Temperatur; hier sind die gefundenen Zahlen bei grossem Überschuss ursprünglich beigemengten Knallgases nur wenig von denen mit geringem Überschuss verschieden, d. h. wir befinden uns in einem Gebiete sehr hoher Reaktionsgeschwindigkeit, wo entsprechend die Gefahr eines Rückganges der Dissociation in der Abkühlungsperiode bereits nahe liegt. Die sehr auffällige Krümmung der Verbindungslinien weist ebenfalls auf Unregelmässigkeiten hin, die jedenfalls im gleichen Umstande zu suchen sind. Bei einer Wiederholung der Versuche unter sonst gleichen Bedingungen ergaben sich, offenbar infolge Zunahme einer katalytischen Wirkung der vom Wasser angegriffenen Wände der Austrittskapillare, sogar noch etwas niedrigere Werte. Wir können also sehr wahrscheinlich annehmen, dass die bei der höchsten Temperatur gefundenen Werte bereits unter der erwähnten

Störung gelitten haben, d. h. merklich zu klein ausgefallen sind. Dies Resultat werden wir gleich auf einem andern Wege prüfen und bestätigen können.

Wir erhalten also schliesslich folgende Werte des Dissociationsgrades:

t	x
1124	0·0078 %
1207	0·0189 %
1288	ca. 0·034 %

4. Thermodynamische Behandlung der Versuchsergebnisse.

Für die Reaktion:

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$

gelten die Gleichungen[1]):

$$K = \frac{P}{RT}\,\frac{x^3}{(2+x)\,(1-x)^2} \tag{1}$$

und:

$$Q = RT^2 \frac{d\ln K}{dT}; \tag{2}$$

darin bedeutet P den Druck des Wasserdampfes und R die Gaskonstante (1·985 im kalorischen Mass). Für die Wärmetönung benutzen wir den Wert 58000 pro Mol H_2O, der sich auf 100° und konstanten Druck bezieht; somit wird für konstantes Volumen und $T = 373$:

$$Q = 116000 - 2T = 115300.$$

Um nun Q als Funktion von T zu entwickeln, benutzen wir die Werte von Holborn und Henning[2]) für die spezifische Wärme des Wasserdampfes und der Reaktionsprodukte und finden für die mittlern Molekularwärmen bei konstantem Volumen für:

$$H_2O: C_v' = 5{\cdot}62 + 0{\cdot}00077\,T$$

und:

$$H_2 \text{ und } O_2: C_v'' = 4{\cdot}68 + 0{\cdot}00026\,T.$$

Da nun:

$$Q = Q_v + 3C_v'' - 2C_v',$$

so folgt:

$$Q = 114380 + 2{\cdot}8\,T - 0{\cdot}00076\,T^2. \tag{3}$$

Die Integration von (2) liefert:

$$\log K = \log K_0 - 25030\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + 1{\cdot}40 \log\frac{T}{T_0} - 0{\cdot}00016\,(T - T_0).$$

---

[1]) Vgl. z. B. Nernst, Theoret. Chemie. 2. Aufl. S. 644.

[2]) Drud. Ann. 18, 756 (1905).

Indem wir für K den Wert aus (1) einführen und $P = 1$ setzen, wird daraus, wenn wir x in Prozenten rechnen:

$$\log \frac{x^3}{\left(2+\frac{x}{100}\right)\left(1-\frac{x}{100}\right)^2 . T} = \log \frac{x_0^3}{\left(2+\frac{x_0}{100}\right)\left(1-\frac{x_0}{100}\right)^2 . T_0}$$

$$- 25030\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right) + 1{\cdot}40 \log \frac{T}{T_0} - 0{\cdot}00016\,(T - T_0)$$

oder für sehr kleine x_0:

$$\log \frac{2x^3}{\left(2+\frac{x}{100}\right)\left(1-\frac{x}{100}\right)^2} = \log x_0^3 - 25030\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)$$

$$+ 2{\cdot}40 \log \frac{T}{T_0} - 0{\cdot}00016\,(T - T_0).$$

Wird nun für $x_0 = 2{\cdot}82 . 10^{-5}$ und für $T_0 = 1000$ gesetzt, so erhält man:

$$\log \frac{2x^3}{\left(2+\frac{x}{100}\right)\left(1-\frac{x}{100}\right)^2} = 11{\cdot}38 - \frac{25030}{T}$$

$$+ 2{\cdot}40 \log \frac{T}{1000} - 0{\cdot}00016\,(T - 1000). \qquad (4)$$

Die numerische Ausrechnung wird dadurch sehr erleichtert, dass in dem betrachteten Temperaturgebiete x klein gegen 100 ist. Wie durch eine Reihenentwicklung leicht zu erhalten, genügt es, zur Berechnung von x selbst bis zu zehnprozentiger Dissociation, wenn man von dem durch 3 dividierten rechts stehenden Ausdruck den Numerus nimmt und mit $\left(1-\frac{x}{200}\right)$ multipliziert.

Berechnet man nun aus (4) die zu den beobachteten Temperaturen gehörigen x-Werte und vergleicht sie mit den beobachteten, so erhält man:

Tabelle 4.

T	x ber.	x beob.	Bemerkung
1397	0·0082	0·0073	vgl. zweite Arbeit, Seite 541
1480	0·0183	0·0189	
1561	0·0371	ca. 0·034	
2155	1·32	1·18	vgl. erste Arbeit, Seite 533
2257	2·00	1·77	

Diese Tabelle lehrt, dass Gleichung (4) in der Tat recht gut die Messungen wieder gibt, d. h. dass sich die Zahlen in thermodynamischer Übereinstimmung befinden.

Immerhin aber bleiben bei hohen Temperaturen die beobachteten Zahlen hinter den berechneten merklich zurück; es ist das am einfachsten so zu deuten, dass die spezifische Wärme des Wasserdampfes etwas stärker ansteigt als den Zahlen Holborns entspricht, wie ja auch Langen[1]) aus Explosionsversuchen einen erheblich höhern Temperaturkoeffizienten gefunden hat.

Setzen wir[2]) für Wasserdampf somit:

$$C_v' = 5{\cdot}61 + 0{\cdot}000717\,T + 3{\cdot}12\,.\,10^{-7}\,T^2,$$

so folgt: $Q = 114400 + 2{\cdot}74\,T - 0{\cdot}00063\,T^2 - 6{\cdot}24\,.\,10^{-7}\,T^3$

und hieraus analog wie oben:

$$\log \frac{2x^3}{\left(2+\frac{x}{100}\right)\left(1-\frac{x}{100}\right)^2} = 11{\cdot}46 - \frac{25030}{T} + 2{\cdot}38 \log \frac{T}{1000}$$

$$- 1{\cdot}38\,.\,10^{-4}\,(T - 1000) - 0{\cdot}685\,.\,10^{-7}\,(T^2 - 1000^2). \qquad (5)$$

Einen Vergleich der aus (5) berechneten mit den beobachteten x-Werten liefert Tabelle 5:

Tabelle 5.

T	x % ber.	x % beob.
1397	0·0084	0·0073
1480	0·0185	0·0189
1561	0·0368	ca. 0·034
2155	1·18	1·18
2257	1·79	1·77

Die Übereinstimmung ist hier praktisch vollkommen.

Eine Übersicht [nach Gleichung (5)] über den Dissociationsgrad beim Druck $P = 1$ Atm. bei verschiedenen Temperaturen gibt folgende Tabelle:

Tabelle 6.

T	x%	$\log x$%
1000	$3{\cdot}00\,.\,10^{-5}$	— 4·523
1100	$1{\cdot}82\,.\,10^{-4}$	— 3·740
1200	$8{\cdot}13\,.\,10^{-4}$	— 3·090
1300	$2{\cdot}91\,.\,10^{-3}$	— 2·536
1400	$8{\cdot}61\,.\,10^{-3}$	— 2·065
1500	$2{\cdot}21\,.\,10^{-2}$	— 1·655
1600	$5{\cdot}07\,.\,10^{-2}$	— 1·295
1700	0·105	— 0·980
1800	0·199	— 0·702
1900	0·354	— 0·451

[1]) Forschungsarbeiten, herausgeg. vom Verein deutscher Ingen., Heft 8 (1903).

[2]) Vergl. v. Wartenberg, Verhandl. d. d. physik. Ges. 8, 97 (1906).

T	x %	$\log x$ %
2000	0·588	— 0·231
2100	0·935	— 0·029
2200	1·42	+ 0·152
2300	2·08	+ 0·318
2400	2·92	+ 0·465
2500	3·98	+ 0·599

Will man die Grössen von x bei zwischenliegenden Temperaturen erhalten, so kann man mit hinlänglicher Genauigkeit zwischen den $\log x$ linear interpolieren, zu welchem Zweck diese Werte in der obigen Tabelle beigefügt sind.

Schliesslich sind in Tabelle 7 die Werte von x in Prozenten eingetragen, die bei verschiedenen Drucken auftreten, wie sie sich nach Gleichung (1) berechen lassen.

Tabelle 7.

T	$P = 10$ Atm.	$P = 1$ Atm.	$P = 1·0$ Atm.	$P = 0·01$ Atm.
1000	$1·39.10^{-5}$	$3·00.10^{-5}$	$6·46.10^{-5}$	$1·39.10^{-4}$
1500	$1·03.10^{-2}$	$2·21.10^{-2}$	$4·76.10^{-2}$	0·103
2000	0·273	0·588	1·26	2·70
2500	1·98	3·98	8·16	16·6

5. Die elektromotorische Kraft der Knallgaskette.

Die elektromotorische Kraft der Knallgaskette ergibt sich aus der bekannten Formel[1]):

$$\varepsilon = \frac{RT}{4} \ln \frac{1}{\pi_1^2 \pi_2},$$

worin π_1 und π_2 die Partialdrucke von Wasserstoff und Sauerstoff in gesättigtem Wasserdampf bedeuten, folgenden Wert. Es wird z. B. für $T = 290\,(t = 17^0)$ nach Gleichung (5):

$$x = 0·48 \,.\, 10^{-25}\,\%$$

und auf den Dampfdruck des Wassers $= 0·0191$ Atm. reduziert:

$$x = \frac{0·48 \,.\, 10^{-25}}{\sqrt[3]{0·0191}} = 1·80 \,.\, 10^{-25}\,\%.$$

Somit wird:

$$\pi_1 = 0·0191 \,.\, 1·80 \,.\, 10^{-27} \text{ Atm. und } \pi_2 = \frac{0·0191 \,.\, 1·80 \,.\, 10^{-27}}{2} \text{ Atm.}$$

und daraus:

$$\varepsilon = 0·01438 \log^{10} 4·92 \,.\, 10^{85} = 1·2322 \text{ Volt bei } 17^0.$$

[1]) Vergl. z. B. **Preuner**, Diese Zeitschr. **42**, 57 (1902).

Der in der frühern Mitteilung S. 11 von uns berechnete Wert der elektromotorischen Kraft der Knallgaskette betrug 1·2302 Volt, war also, obwohl für den Temperaturkoeffizienten von Q ein etwas anderer Wert eingeführt wurde, mit dem obigen fast identisch[1]).

Es sei bemerkt, dass kurz vor Erscheinen unserer frühern Mitteilung bereits Haber und Brauer[2]) auf Grund ihrer Messungen über das Jaquessche Kohlenelement auf die Möglichkeit hingewiesen haben, dass der bisher angenommene Wert von 1·15 Volt um ca. 0·05 zu niedrig sein könne; in ihrer Zusammenfassung freilich (S. 713) scheinen sie die von ihnen gefundenen unerwartet hohen Werte auf die Kleinheit der Wasserdampfspannungen über geschmolzenem Ätznatron zu schieben.

Ferner ist ebenfalls nahe gleichzeitig mit obigen Arbeiten von Lewis[3]) der Wert der Knallgaskette aus der Dissociationsspannung des Silberoxyds abgeleitet, und zwar zu:

$$\varepsilon = 1{\cdot}217 \pm 0{\cdot}01 \text{ bei } 25^0.$$

Setzen wir in der bekannten Gleichung:

$$\varepsilon - Q = T\frac{d\varepsilon}{dT},$$

$$Q = 1{\cdot}480^4),$$

so folgt:

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = -0{\cdot}00085,$$

und somit liefert unser Wert für 25°:

$$\varepsilon = 1{\cdot}232 - 8 \,.\, 0{\cdot}00085 = 1{\cdot}225,$$

eine vorzügliche Übereinstimmung mit dem Werte des Herrn Lewis.

Schon vor mehrern Jahren hatte der eine von uns (W. N.) einen Weg angegeben, um die elektromotorische Kraft der Knallgaskette thermodynamisch, und zwar aus der Dissociation der Kohlensäure und dem Wassergasgleichgewicht zu berechnen[5]). Auch auf diesem Wege hätte sich mit den damaligen Beobachtungsdaten die wohl nicht unwichtige Tatsache, dass die elektromotorische Kraft der Knallgaskette merklich höher liegt, als die direkten Messungen ergaben, hinreichend sicher stellen lassen; leider aber kam ein Rechenfehler in den bisher angenommenen Tabellen der Dissociation der Kohlensäure in den Weg (vgl. die nachfolgende Arbeit).

[1]) Dementsprechend dürfen wir wohl die Bemerkung Habers (Z. f. Elektrochem. **12**, 79. 1906), wir hätten früher bei obiger Berechnung „numerisch unrichtige" Werte benutzt, als praktisch belanglos bezeichnen.

[2]) Z. f. Elektrochem. **10**, 712 (1904).

[3]) Diese Zeitschr. **55**, 465 (1906).

[4]) Vergl. Nernst, Theoret. Chemie (4. Aufl.) S. 691.

[5]) Vergl. darüber die oben erwähnte Arbeit von Preuner.

Wahrscheinlich misst man in der **Groveschen** Gaskette die elektromotorische Kraft der Wasserstoffelektrode gegen ein Oxyd des Platins anstatt gegen eine wahre Sauerstoffelektrode; wenn dasselbe eine kleine Wärmetönung hat, so wird es verständlich, dass jene Kette den theoretischen Temperaturkoeffizienten besitzt[1]).

Unabhängig von den oben benutzten Daten lässt sich die elektromotorische Kraft der Knallgaskette mit Hilfe des Wärmetheorems, das der eine von uns[2]) kürzlich entwickelt hat, berechnen; es wurde daselbst aus thermischen Daten für die Dissociation des Wasserdampfes bei Atmosphärendruck und $T = 290$ der Wert:

$$x = 10^{-25\cdot 31} = 0\cdot 49 \,.\, 10^{-25}$$

abgeleitet; daraus folgt, genau wie oben:

$$\varepsilon = 1\cdot 2318 \text{ bei } 17^0$$

eine mit dem aus unsern Dissociationsmessungen abgeleiteten Werte identische Zahl.

Direkter ist übrigens folgende Berechnungsweise, bei der wir die Formel (36) der erwähnten Arbeit benutzen:

$$\log K' = \log \pi_1{}^2 \pi_2 = -\frac{Q_0}{4\cdot 571\, T} + \Sigma \nu\, 1\cdot 75 \log T + \frac{\Sigma \nu \beta_0 + \Sigma \nu \beta}{4\cdot 571}\, T + \Sigma \nu\, C.$$

Wir setzen die Bildungswärme Q von zwei Mol **flüssigen** Wassers bei konstantem Druck:

$$Q = 137400 + 10\cdot 5\, T - 0\cdot 044\, T^2,$$

dieselbe genügt den Bedingungen:

$$Q = 2 \,.\, 68400 \text{ für } T = 290;$$

$$\frac{dQ}{dT} = 3 \,.\, 3\cdot 5 \text{ für } T = 0, \quad \frac{dQ}{dT} = -15\cdot 6 = 36 - 3 \,.\, 6\cdot 8 \text{ für } T = 290$$

und somit wird:

$$\log \pi_1{}^2 \pi_2 = -\frac{30050}{T} + 5\cdot 25 \log T - 0\cdot 010\, T + 7\cdot 2 \;\; (\Sigma \nu\, C = 2 \,.\, 2\cdot 2 + 2\cdot 8).$$

Daraus folgt dann:

$$\varepsilon = 0\cdot 01438 \,.\, 86\cdot 39 = 1\cdot 242 \text{ bei } 17^0.$$

Die kleine Differenz von dem oben gefundenen Werte (1·232) erklärt sich wohl daraus, dass die der letzten Berechnungsart zugrunde liegende Annahme, wonach die Molekularwärme des flüssigen Wassers linear mit der Temperatur ansteigt, offenbar nicht erfüllt ist.

---

[1]) **Smale**, Diese Zeitschr. **15**, 7 (1894).

[2]) Göttinger Nachrichten 1906, Heft 1.

Schliesslich lässt sich ε aus der Chlorknallgaskette und dem Gleichgewicht des Deaconprozesses berechnen[1]; dass im Gegensatz zur Sauerstoffelektrode die Chlorelektrode sich richtig einstellt, folgt aus ihrer Reversibilität. In der Tat ergeben sich auch auf diesem Wege, indem wir die Daten heranziehen, die Herr Dr. Vogel v. Falkenstein im hiesigen Institut für das Gleichgewicht zwischen Chlor und Wasserdampf gewonnen hat, Werte, die mit obigen auf etwa 0·01 Volt übereinstimmen. Genaueres darüber soll erst mitgeteilt werden, wenn die spezifische Wärme des Chlors bei höhern Temperaturen bestimmt sein wird, worüber Versuche im Gange sind.

Als wichtigstes Resultat der vorstehenden beiden Arbeiten dürfen wir auf Tabelle 7 hinweisen, durch welche, wie wir hoffen, die Dissociation des Wasserdampfes mit Sicherheit festgelegt ist; sämtlichen Beobachtungsdaten genügt die thermodynamische Formel:

$$\log \frac{2x^3}{P\left(2+\frac{x}{100}\right)\left(1-\frac{x}{100}\right)^2} = 11{\cdot}46 - \frac{25030}{T} + 2{\cdot}38 \log \frac{T}{1000}$$
$$- 1{\cdot}38 . 10^{-4}(T-1000) - 0{\cdot}685 . 10^{-7}(T^2-1000^2),$$

worin P den Druck der Gasmischung und x den Dissociationsgrad (in Prozenten bedeutet).

Für die elektromotorische Kraft der Knallgaskette finden wir:

$$\varepsilon = 1{\cdot}232 - 0{\cdot}00085(t-17),$$

welcher Wert bis auf wenige Millivolt sicher sein dürfte.

Bei der Ausführung der vorstehenden Versuche standen uns, wie auch hier dankbar erwähnt sei, Mittel aus der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie zur Verfügung.

[1] Vergl. dazu Bodländer, Z. f. Elektroch. 8, 840 (1902).

Über die Dissociation der Kohlensäure.

Von

W. Nernst und H. v. Wartenberg.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die in vieler Hinsicht wichtige Frage nach der Dissociation der Kohlensäure wurde zuerst von Deville und später von Le Chatelier[1]) in Angriff genommen. Die von letzterm Forscher gegebenen Zahlen sind sowohl von ihm selber wie auch später von andern Autoren zu wichtigen Schlussfolgerungen benutzt worden. Die der thermodynamischen Rechnung von Le Chatelier zugrunde liegenden experimentellen Daten sind, hauptsächlich weil man Temperaturen von über 1000° früher einigermassen genau zu bestimmen kaum in der Lage war, ziemlich unsicher, so dass eine Neubestimmung ein Bedürfnis erscheint. Es zeigte sich übrigens, dass an der thermodynamischen Berechnung von Le Chatelier insofern eine Korrektur anzubringen ist, als die Wärmetönung gemäss der Gleichung:

$$2\,CO_2 = 2\,CO + O_2$$

für zwei Moleküle Kohlensäure einzuführen ist, während Le Chatelier nur den halben Wert in die Formel einsetzt.

1. Versuchsmethode.

Methode und Apparatur lehnt sich durchaus an das von uns bei der Bestimmung der Dissociation des Wasserdampfes benutzte Verfahren an; es wurde also möglichst reine Kohlensäure durch ein auf hoher Temperatur erhaltenes pipettenartiges Gefäss geleitet und die austretende Menge Kohlenoxydknallgas bestimmt.

Die Kohlensäure wurde nach Meyer und Langen[2]) aus Natriumbicarbonat durch Zutröpfeln verdünnter Schwefelsäure gewonnen. In

---

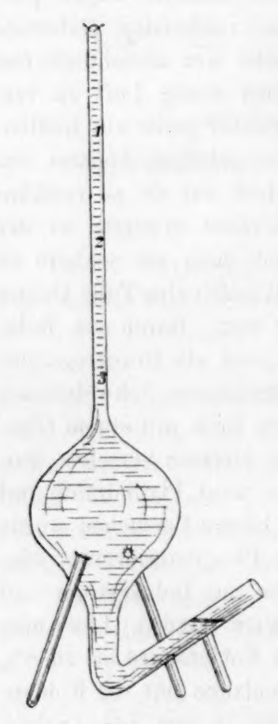
[1]) Diese Zeitschr. 2, 782 (1888).

[2]) Pyrochemische Untersuchungen 1885, 15.

einer 10 Liter-Flasche wurde 1 kg Natriumbicarbonat in 9·5 Litern ausgekochten Wassers gelöst. Die Flasche war mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch ein Rohr konnte die entwickelte Kohlensäure abgeleitet, durch ein zweites 1 m langes mit Hahntrichter versehenes Rohr verdünnte Schwefelsäure zugetröpfelt und durch ein drittes bis auf den Boden reichendes Hahnrohr Flüssigkeit herausgedrückt werden. Die Flasche war absichtlich fast gefüllt worden, damit die Kohlensäure möglichst wenig Luft zu verdrängen hatte. Durch die Schwefelsäure im Trichter perlte ein Kohlensäurestrom aus einem mit Marmor und Salzsäure gefüllten Apparat, um die Schwefelsäure gesättigt zu halten und die Luft aus ihr zu verdrängen. Jeder Tropfen der einfallenden Schwefelsäure erzeugte an der Oberfläche der Lösung ein paar Gasblasen, sank dann als Schliere zu Boden und entwickelte erst hier an den festen Wänden eine Fülle kleiner Blasen, so dass der Strom höchst gleichmässig war. Durch ein Rohr, dessen einer Schenkel in Quecksilber tauchte und als Druckregulator diente, trat die Kohlensäure in eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Winklersche Schlange, die an einem Ende mit einem Glashahn zur Regulierung der Geschwindigkeit des Stromes versehen war, am andern Ende mit einer Glaskugel, in die zwei Platindrähte mit 3 mm Abstand eingeschmolzen waren. (Bei den letzten Versuchen wurde zur weitern Trocknung noch ein 30 cm langes Phosphorsäurerohr eingeschaltet.) Zwischen diesen Drähten konnte ein mit Induktorium und Leidener Flasche erzeugtes Funkenspiel unterhalten werden. Liess man Funken überschlagen, so wurde die passierende Kohlensäure bis zu 8% mit Kohlenoxydknallgas vermengt. Aus der Schlange trat die Kohlensäure in den Erhitzungsapparat und aus diesem in den zur Analyse dienenden Absorptionsapparat. Die so erzeugte Kohlensäure enthielt, nachdem der Apparat 24 Stunden in mässiger Tätigkeit gewesen war, nur ca. $^1/_{10}$ Promille Luft; bei weiterer Benutzung sank dieser Betrag noch erheblich. Alle Verbindungen der Glasteile übrigens waren womöglich verschmolzen, sonst Glas an Glas gesetzt und mit dicken, mit Marineleim bestrichenen Gummischlauchstücken überzogen.

Der in Fig. 1 abgebildete Absorptionsapparat bestand aus einer 30 ccm fassenden Glaskugel, an die unten ein scharf nach oben gebogenes offenes 6 mm weites Rohr angesetzt war, das mit Quecksilber gefüllt wurde. Oben an der Kugel war ein 3 ccm fassendes in 0·02 ccm geteiltes Eudiometer angesetzt. Um den Apparat hinstellen zu können, waren noch drei Glasbeine an die Kugel geschmolzen. Der Apparat wurde bis auf das untere offene Rohr mit 40%iger Kalilauge gefüllt,

in die durch das Quecksilber des untern Rohres die Kohlensäure mit einer Glaskapillare eingeleitet werden konnte. Hierbei wurde die Kohlensäure (ca. 3 Liter) absorbiert, während das Knallgas in das Eudiometer stieg, wo es explodiert werden konnte. In der konzentrierten Kalilauge ist die Absorption des Kohlenoxydknallgases kaum merkbar. Es wurde aber stets 12 Stunden vor einer Versuchsreihe eine grosse Blase Kohlenoxydknallgas in die Glaskugel gebracht und so die Flüssigkeit gesättigt. Der Apparat wurde vor und nach dem Versuch auf Zentigramme genau gewogen (Gewicht gefüllt ca. 150 g). Die Differenz ergab die absorbierte Kohlensäuremenge bis auf 5 ccm genau, da 5 ccm $CO_2 = 0{\cdot}01$ g sind. Zur Gasmessung wurde das Quecksilberniveau auf beiden Seiten des Rohres gleichgemacht, abgelesen, der Apparat in eine grosse Quecksilberwanne bis über die Öffnung des untern Rohres getaucht, explodiert und nach Gleichstellung des Niveaus wieder abgelesen. Korrektionen wegen Barometerstand und Wasserdampftension (letztere ist über der konzentrierten Kalilauge doch nur minimal) wurden nicht angebracht. Das Knallgas war bis auf Spuren von Stickstoff rein.


Fig. 1.

Ähnlich wie bei der Bestimmung der Dissociation des Wasserdampfes waren auch in unserm Falle manche Schwierigkeiten zu überwinden und viele Vorversuche anzustellen, bis eine zuverlässige Bestimmung gelang.

Die obigen Bestimmungen, bei denen also teils reine Kohlensäure, teils Kohlensäure, die durch einen Funkenstrom zwischen Platinspitzen kurz vor dem Eintritt in den Erhitzungsraum mit etwa 4 % Kohlenoxydknallgas beladen war, zur Verwendung gelangte, können wir folgende Schlüsse ziehen. 1. Bei verschiedenen Röhren tritt in sehr verschiedenem Masse eine katalytische Wirkung der Austrittskapillare ein; das Temperaturgebiet, in welchem einerseits die Dissociation bereits hinreichend gross ist, um eine zuverlässige Analyse zu gestatten, und anderseits die Reaktionsgeschwindigkeit in der Austrittskapillare hinreichend klein bleibt, um keine nachträgliche Verschiebung des Gleichgewichts befürchten zu müssen, ist bei der Kohlensäure ziemlich klein,

Tabelle 1.

Nr.	Zeit in Min.	ccm CO_2	ccm Knallgas	x %	ccm CO_2 pro Min.	Temperatur		Bemerkung
1	20	870	0·13	0·01	43	1150		Die CO_2 geht nur durch konz. Schwefelsäure in gewöhnlicher Waschflasche.
	15	640	0·40	0·041	43	„	gefunkt	
	60	970	0·09	0·0062	16	„		Bei langsamer Strömungsgeschwindigkeit geht das Gleichgewicht zurück.
	40	680	0·15	0·015	16	„	gefunkt	
2	10	550	0·36	0·043	55	1130		Trocknung der CO_2 wie bei Nr. 1.
	5	350	0·40	0·077	69	„	gefunkt	Über die Porzellankapillare war ein wassergekühltes Kupferrohr geschoben. Dies kühlt offenbar auch die Hinterwand des Gefässes, weshalb die Temperatur im Innern wahrscheinlich höher ist als angegeben.
	30	550	0·30	0·036	18	„		Das Gleichgewicht verschiebt sich bei 1130° immer noch beim Austritt.
	27	490	0·27	0·037	18	„	gefunkt	
3	15	780	0·11	0·0093	52	1060		
	15	700	0·13	0·0124	47	„	gefunkt	
	60	840	0·13	0·0104	14	„		
	60	690	0·09	0·0187	11·5	„	gefunkt	
4	22	1325	0·07	0·0035	61	1100		Trocknung der CO_2 wie bei Nr. 1.
	22	1460	0·07	0·0032	66	„	gefunkt	Als Ausströmungsrohr fungiert eine 1 mm weite Quarzkapillare. Thermoelement unbedeckt, daher katalytische Beeinflussung des Gleichgewichts, das sich von beiden Seiten einstellt, aber des weiten Ausströmungsrohres halber wieder verschiebt, was die viel zu kleinen x-Werte anzeigen.
	15	1300	0·07	0·0036	87	„		
	15	1415	0·06	0·0028	94	„	gefunkt	
5	20	475	0·09	0·012	24	1120		Trocknung der CO_2 mit H_2SO_4 und P_2O_5.
	13	340	0·27	0·059	26	„	gefunkt	Altes Porzellanrohr. Es treten grosse CO-Mengen mit dem Knallgas auf, weshalb die an und für sich vertrauenerweckenden x-Werte unsicher werden.
	10	480	0·04	0·0056	48	„		
	8	470	0·72	0·100	58	„	gefunkt	

ja es ist ein wenig Glückssache, ein Porzellangefäss zu finden, welches überhaupt zuverlässige Messungen anzustellen erlaubt. 2. Die Austrittskapillare muss dementsprechend möglichst eng sein und ausserdem durch Kühlung einen möglichst raschen Temperaturabfall erhalten. 3. Wegen der starken katalytischen Wirkung der Feuchtigkeit, deren nähere Gesetze klarzustellen nicht ohne Interesse sein wird, muss schliesslich für äusserst energische Trocknung der Kohlensäure gesorgt werden.

Aus den vorstehend mitgeteilten Vorversuchen ist immerhin zu schliessen, dass bei 1120° die Dissociation der Kohlensäure zwischen 0·01 und 0·02 % liegt.

2. Definitive Versuche.

Um die Analyse sicherer zu gestalten, wurden die definitiven Versuche bei etwas höherer Temperatur angestellt und dazu ein neues, noch nicht gebrauchtes Porzellangefäss verwandt. Tabelle 2 enthält die so gewonnenen Resultate: Als Beispiel sei der Versuch Nr. 5 eingehender erläutert.

Der Kaliapparat wog vor, resp. nach dem Versuch 221·20 g resp. 221·69 g, d. h. es waren 0·49 g CO_2 absorbiert, oder da 1 Liter CO_2 bei 0° und 760 mm 1·965 g wiegt, 250 ccm CO_2. An Knallgas wurden 0·10 ccm gefunden. Der 0·06 ccm betragende Gasrest wurde mit H_2 und O_2 geprüft ohne Verpuffung, er war also N_2. Der Barometerstand war 750 mm, die hängende Kalilaugensäule 32 cm, oder da die Lauge das spezifische Gewicht 1·7 hatte, $\frac{1{\cdot}7}{13{\cdot}6} \cdot 32 = 4$ cm Quecksilber, der Druck also 710 mm, abgesehen von der doch nur minimalen Dampfspannung der konzentrierten Kalilauge. Die Temperatur war 20°. Als reduziertes Knallgas mal $^2/_3$ war also anzusetzen:

$$0{\cdot}10 \cdot \frac{710}{760\,.\,1{\cdot}07} \cdot {}^2/_3 = 0{\cdot}058\,.$$

Dieser Wert durch die ccm $CO_2 = 250$ dividiert, ergab mit 100 multipliziert $x\,\% = 0{\cdot}0232$. Die reziproke Strömungsgeschwindigkeit oder die Zeit, die 1 ccm CO_2 zum Durchstreichen brauchte (abgesehen von der bei gleicher Temperatur konstanten thermischen Ausdehnung des Gases im glühenden Rohr) resultierte schliesslich durch Division der Zeit $= 61$ mit den ccm $CO_2 = 250$ zu 0·248. Das Millivoltmeter zeigt 11·6 Millivolt mit Korrektur für Zimmertemperatur der andern Lötstelle. Da der Goldschmelzpunkt vorher zu 9·92 Millivolt, nachher zu 9·95 Millivolt gefunden war, anstatt 10·20 Millivolt, so mussten prozentual korrigiert 0·27 . 1·16 Millivolt oder 0·31 Millivolt addiert werden, was 11·9 Millivolt ausmacht oder 1205°.

Zu bemerken ist noch, dass die letzten Versuche 7 und 8 schon das Auftreten von Spuren von überschüssigem CO erkennen lassen, d. h. dass das Rohr anfängt, angegriffen zu werden.

Die graphische Darstellung der Resultate zeigt Fig. 2; an den einzelnen Punkten ist die Versuchsnummer bemerkt. Einen Näherungswert können wir durch die graphische Darstellung als Schnittpunkt der beiden Kurven zu 0·035 annehmen.

Tabelle 2.

Nr. des Versuchs	Zeit in Min.	ccm CO_2	ccm Knallgas	ccm andere Gase	ccm Knallgas reduziert mal $^2/_3$	x %	Reziproke Strömungs-geschwindig-keit $= t$	Temperatur °C.	Millivolt	Bemerkung
5	61	250	0·10	0·06 N_2	0·058	0·0232	0·248	1205	11·6	
6	30	110	0·09	0·07 N_2	0·052	0·0465	0·268	„	„	gefunkt
7	44	590	0·09	0·02 CO 0·08 N_2	0·062	0·0105	0·0745	„	„	
8	15	200	0·41	0·06 CO 0·02 N_2	0·260	0·130	0·075	„	„	gefunkt
1	30	535	0·11	0·05 N_2	0·063	0·0118	0·056	„	„	
2	9	175	0·40	0·07 N_2	0·230	0·131	0·0515	„	„	gefunkt
3	24	950	0·09	0·09 N_2	0·052	0·0055	0·0252	„	„	
4	6	250	0·94	0·08 N_2	0·550	0·220	0·0240	„	„	gefunkt

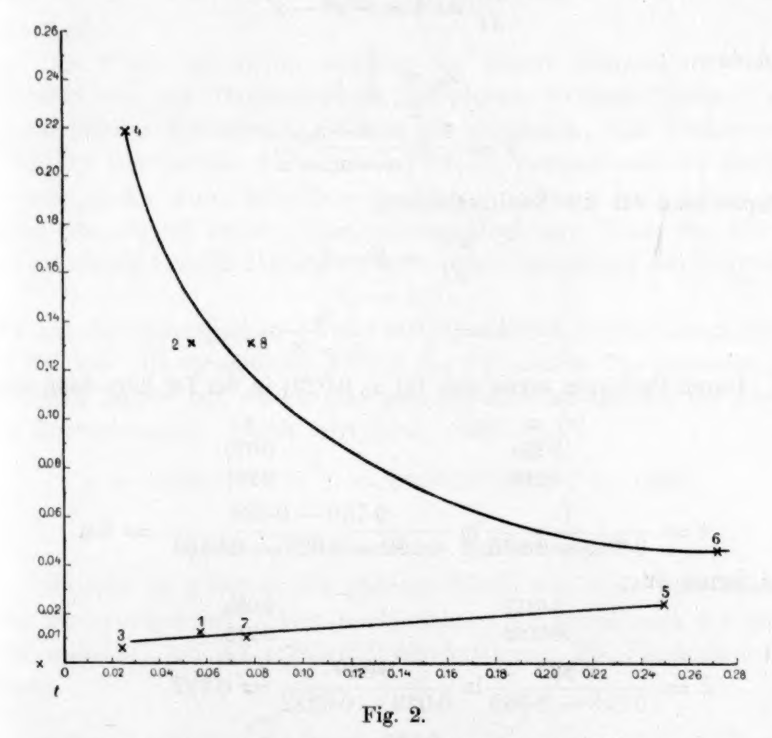


Fig. 2.

Einen wohl zuverlässigern Wert liefert folgende Überlegung. Die obere Kurve, die der Bildung von Kohlensäure entspricht, sollte wenigstens in ihrem ersten Teile, woselbst die entgegengesetzte Reaktions-

geschwindigkeit verschwindet, eine trimolekulare Reaktion sein. Tatsächlich konnten wir ja auch bei einigen Vorversuchen[1]), eine solche mit Sicherheit nachweisen. Bei der hier vorliegenden Versuchsserie zeigt die nähere Berechnung jedoch, dass über den trimolekularen Verlauf sich, offenbar infolge katalytischer Einflüsse, eine unimolekulare Reaktion superponiert, die in der Nähe des Gleichgewichts, und zwar in gleicher Weise auch bei der untern Kurve, die einen bimolekularen Verlauf zeigen sollte, immer mehr in den Vordergrund tritt und aus einfachen algebraischen Gründen ja auch in den Vordergrund treten muss. Unter diesen Umständen erschien es am sichersten, die Kurven nach folgenden Gleichungen zu extrapolieren. Wir setzen x_0 für den Gleichgewichtswert, a für den Anfangswert und für den jeweiligen Wert der CO-Mengen, so haben wir für die Knallgasvereinigung (unimolekular aufgefasst):

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) - x'$$

und da:

$$x_0 = \frac{k'}{k}, \tag{1}$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a - x_0}{a - x_0 - x}, \tag{2}$$

entsprechend für die Knallgasbildung:

$$\frac{dx}{dt} = k' - kx,$$

$$k' = \frac{x_0}{t} \ln \frac{x_0}{x_0 - x}. \tag{3}$$

Durch Probieren ergab sich für x_0 0·029; in der Tat folgt dann aus:

x	t
0·130	0·070
0·0465	0·268

$$k = \frac{1}{0{\cdot}264 - 0{\cdot}070} \ln \frac{0{\cdot}130 - 0{\cdot}029}{0{\cdot}130 - 0{\cdot}029 - 0{\cdot}0465} = 6{\cdot}6$$

und ferner aus:

0·0112	0·065
0·0232	0·248

$$k' = \frac{0{\cdot}029}{0{\cdot}248 - 0{\cdot}065} \ln \frac{0{\cdot}029}{0{\cdot}029 - 0{\cdot}0232} = 0{\cdot}189,$$

$$x_0 = \frac{0{\cdot}189}{6{\cdot}6} = 0{\cdot}029.$$

[1]) Vgl. Dissociation von Wasserdampf I, S. 13.

3. Indirekte Bestimmung der Dissociation der Kohlensäure.

Ein weiterer und wohl sehr sicherer Wert lässt sich durch die Kombination der Untersuchung von Hahn[1]) über das Gleichgewicht zwischen Wasserdampf, Kohlensäure, Wasserstoff und Kohlenoxyd mit unsern Werten über die Dissociation des Wasserdampfes ableiten. Es gilt nämlich für das von Hahn[1]) untersuchte Gleichgewicht:

$$K_1 = \frac{[CO][H_2O]}{[H_2][CO_2]};$$

ferner gilt für Kohlensäure und Wasserdampf:

$$K_2 = \frac{[CO]^2[O_2]}{[CO_2]^2} \quad \text{und} \quad K_3 = \frac{[H_2]^2[O_2]}{[H_2O]^2},$$

woraus schliesslich, wenn wir mit y den Dissociationsgrad des Wasserdampfes bei Atmosphärendruck bezeichnen:

$$x = y\,(K_1^{2/3})$$

sich ergibt.

Die Werte von Hahn stimmen bei höhern Temperaturen nicht mit dem von der Thermodynamik geforderten Verlaufe überein: auf Grund unserer Erfahrungen möchten wir annehmen, dass höchstwahrscheinlich sich bei den Versuchen bei höhern Temperaturen das Gleichgewicht in der Austrittskapillare merklich verschoben hat. Indem wir daher nur die bei niedern Temperaturen erhaltenen Werte von Hahn für zuverlässig ansehen können, wählen wir zur Berechnung den Wert von:

$$K_1 = 1{\cdot}70,$$

der aus der theoretischen Formel für $T = 1300$ folgt[2]); dieser Wert dürfte, weil die theoretische Formel die für niedere Temperaturen gefundenen Zahlen gut wieder gibt, genauer als eine einzelne der direkten Beobachtungen. Somit folgt ($y = 0{\cdot}00291\,\%$)[3]).

$$x = 0{\cdot}00291\,.(1{\cdot}70^{2/3}) = 0{\cdot}00414\,\% \text{ für } T = 1300^{\circ}.$$

4. Thermodynamische Berechnung.

Dieselbe ist genau in der gleichen Weise wie beim Wasserdampf (vgl. die vorangehende Arbeit durchgeführt. Wir setzen nach Holborn und Austin[4]) für die mittlern Molekularwärmen bei konstantem Volumen:

[1]) Diese Zeitschr. 44, 513 (1903).
[2]) Diese Zeitschr. 48, 737 (1904).
[3]) Vgl. die vorhergehende Abhandlung S. 543.
[4]) Ber. d. Berliner Akad. 1905 (Februar).

für CO_2: $C_v' = 5{\cdot}106 + 0{\cdot}00334\,T - 7{\cdot}35\,.\,10^{-7}\,T^2$,

für CO und O_2: $C_v'' = 4{\cdot}68 + 0{\cdot}000268\,T$.

Für die Verbrennungswärme von Kohlenoxyd benutzen wir den Wert 68000 kal. (bei konstantem Druck). Die Wärmetönung Q der Reaktion:

$$2\,CO_2 = 2\,CO + O_2$$

wird somit auf konstantes Volumen bezogen:

$$Q = 135400 + 3{\cdot}83\,T - 0{\cdot}00588\,T^2 + 1{\cdot}47\,.\,10^{-6}\,T^3,$$

und hieraus folgt, wenn wir $x_0 = 1{\cdot}58\,.\,10^{-5}\,\%$ und $T = 1000$ setzen:

$$\log \frac{2\,x^3}{\left(2 + \frac{x}{100}\right)\left(1 - \frac{x}{100}\right)^2} = 15{\cdot}48 - \frac{29600}{T} + 2{\cdot}93 \log \frac{T}{1000}$$

$$- 0{\cdot}001286\,(T - 1000) + 1{\cdot}61\,.\,10^{-7}\,(T^2 - 1000^2).$$

Die Übereinstimmung der nach dieser Formel berechneten x-Werte mit den beobachteten gibt Tabelle 3.

Tabelle 3.

T	x % ber.	x % beob.	Bemerkung
1300	0·00389	0·00414	Vgl. Seite 555
1400	0·0138	0·01—0·02	„ „ 552
1478	0·0324	0·029—0·035	„ „ 554

Eine Übersicht über die x-Werte bei einer Atmosphäre Druck bei einigen Temperaturen gibt folgende Tabelle:

Tabelle 4.

T	x %	log x %
1000	$1{\cdot}58\,.\,10^{-5}$	— 4·71
1100	$2{\cdot}00\,.\,10^{-4}$	— 3·801
1200	$8{\cdot}94\,.\,10^{-4}$	— 3·048
1300	$3{\cdot}89\,.\,10^{-3}$	— 3·410
1400	$1{\cdot}38\,.\,10^{-2}$	— 1·861
1500	$4{\cdot}06\,.\,10^{-2}$	— 1·392
1600	0·104	— 0·981
1700	0·242	— 0·617
1800	0·507	— 0·295
1900	0·978	— 0·010
2000	1·77	+ 0·248
2100	3·03	+ 0·481
2200	4·88	+ 0·688
2300	7·55	+ 0·878
2400	11·3	+ 1·054
2500	15·8	+ 1·200

Bei 17° oder 290° abs. wird $x = 8{\cdot}2\,.\,10^{-30}\,\%$. Ein Vergleich mit Tabelle 6 der zweiten Arbeit über Wasserdampfdissociation lehrt,

dass bei $T = 1140$ die Dissociationen von Wasserdampf und Kohlensäure gleich sind, während bei tiefern Temperaturen Wasserdampf bei höhern Kohlensäure stärker dissociiert ist.

Schliesslich seien noch in Tabelle 5 einige Werte des Dissociationsgrades in Prozenten bei verschiedenen Drucken zusammengestellt.

Tabelle 5.

T	$P = 10$ Atm.	$P = 1$ Atm.	$P = 0.1$ Atm.	$P = 0.01$ Atm.
1000	$7.31.10^{-6}$	$1.58.10^{-5}$	$3.40.10^{-5}$	$7.31.10^{-5}$
1500	$1.88.10^{-2}$	$4.06.10^{-2}$	$8.72.10^{-2}$	0.188
2000	0.818	1.77	3.73	7.88
2500	7.08	15.8	30.7	53

Die von Trevor und Kortright[1]) aus den Daten von Le Chatelier berechneten Zahlen sind etwa zweimal so gross, als die unsrigen, eine in Anbetracht der Unsicherheit jener Daten ausreichende Übereinstimmung.

Bei der Ausführung der vorstehenden Versuche standen uns, wie auch hier dankbar erwähnt sei, Mittel aus der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie zur Verfügung.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **16**, 623 (1894); in dieser Arbeit ist übrigens bereits, wie wir nachträglich fanden, mit dem richtigen Werte der Wärmetönung (vgl. S. 548) gerechnet.

Über einen besonders einfachen Fall von Stufenreaktionen.

Von

E. Abel.

Anlässlich einiger kritischer Ausführungen zur Theorie der Triglyceridverseifung[1]) stiess ich bei Diskussion und in Verfolgung der die Triacetinverseifung behandelnden Arbeiten A. C. Geitels[2]) auf einen eigentümlichen Fall von Stufenreaktionen oder Reaktionen mit Folgewirkungen[3]), deren Geschwindigkeitskonstante sich in besonders einfacher Gestalt darstellen und sich überdies unter gewissen Umständen in mehrfacher Weise deuten lässt. Da dem betreffenden Falle eine über die Verseifung dreiwertiger Ester hinausreichende Verallgemeinerung zukommt, und er auch sonst wohl einiges Interesse beansprucht, so sei er hier in seiner allgemeinen Form kurz entwickelt.

Es sei in leicht verständlicher Bezeichnung:

$$A_{r_1 r_2 \ldots r_n} + nB \rightarrow A + B_{r_1} + B_{r_2} + \cdots B_{r_n},$$

bzw.:

$$A_{nr} + nB \rightarrow A + nB_r$$

die Bruttoform für eine vollständig von links nach rechts vor sich gehende, homogene Reaktion, deren Verlauf durch die zeitliche Abnahme von B, bzw., sofern etwa die Konzentration von B so gross ist, dass letztere während der Reaktion praktisch keine Änderung erfährt, durch die Zunahme von ΣB_r verfolgt werde. Der letztere Fall, der z. B. bei der Katalyse der Ester vorliegt, soll aus Zweckmässigkeitsgründen vorangestellt werden.

Unter Annahme direkt-totalen Reaktionsablaufes im Sinne obigen Schemas ($[B]$ = konst.) gilt bekanntlich die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{1}{n}\frac{dZ}{dt} = k\left(a - \frac{Z}{n}\right),$$

---

[1]) „Theorie der Triglyceridverseifung" in Ulzer-Klimont, Allgemeine und physiologische Chemie der Fette, S. 220—261; Berlin, J. Springer 1906.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **55**, 429 (1897); **57**, 113 (1898).

[3]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2^2, 277; R. Wegscheider, Diese Zeitschr. **35**, 513 (1900).

oder integriert:
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - \frac{Z}{n}}, \tag{1}$$
wenn a die Anfangskonzentration (in g-Molen) von A_{nr} und Z die der Zeit t entsprechende Konzentration von ΣB_r ist.

Unter Voraussetzung eines partiellen Verlaufes über n Stufen:
$$\begin{gathered} A_{nr} + B \rightarrow A_{(n-1)r} + B_r \\ A_{(n-1)r} + B \rightarrow A_{(n-2)r} + B_r \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ A_r + B \rightarrow A + B_r \\ ([B] = \text{konst.}), \end{gathered}$$
ergibt sich hingegen ein System von n simultanen Differentialgleichungen:
$$\left.\begin{aligned} \frac{dz_n}{dt} &= k_n(a - z_n) \\ \frac{dz_{n-1}}{dt} &= k_{n-1}(z_n - z_{n-1}) \\ &\cdots\cdots\cdots \\ \frac{dz_1}{dt} &= k_1(z_2 - z_1), \end{aligned}\right\} \tag{2}$$
wenn a wieder die Anfangskonzentration von A_{nr}, z_n, $z_{n-1} \ldots z_1$ die durch den chemischen Umsatz bedingten Konzentrationsabnahmen, $(a - z_n)$, $(z_n - z_{n-1}) \ldots (z_2 - z_1)$ also die jeweiligen Konzentrationen von A_{nr}, $A_{(n-1)r} \ldots A_r$ und k_n, $k_{n-1} \ldots k_1$ die diesbezüglichen partiellen Geschwindigkeitskoeffizienten bedeuten.

Diese Gleichungen sind integrierbar, indem man aus der ersten z_n auswertet, die erhaltene Funktion $z_n = f(t)$ in die zweite Gleichung einsetzt, letztere integriert[1]), das so ermittelte z_{n-1} in die nächstfolgende Gleichung substituiert, und auf diese Art schrittweise bis zur letzten der Differentialgleichungen fortfährt. Die Integrationskonstanten ergeben sich hierbei aus der Bedingung:
$$z_n = z_{n-1} = \cdots = z_1 = 0 \text{ für } t = 0.$$

Man erhält:

[1]) Sämtliche Ausdrücke lassen sich auf die Form bringen:
$$\frac{dz}{dt} = \varphi(t)\, z + \psi(t),$$
deren Integral bekanntlich lautet:
$$z = e^{\int \varphi(t)\,dt} \left[\int e^{-\int \varphi(t)\,dt} \cdot \psi(t)\,dt + C \right].$$

$$z_n = a[1 - e^{-k_n t}],$$

$$z_{n-1} = a\left[1 + \frac{k_{n-1}}{k_n - k_{n-1}} e^{-k_n t} + \frac{k_n}{k_{n-1} - k_n} e^{-k_{n-1} t}\right],$$

$$z_{n-2} = a\left[1 - \frac{k_{n-1} k_{n-2}}{(k_n - k_{n-1})(k_n - k_{n-2})} e^{-k_n t} - \right.$$
$$- \frac{k_n k_{n-2}}{(k_{n-1} - k_n)(k_{n-1} - k_{n-2})} e^{-k_{n-1} t} -$$
$$\left. - \frac{k_n k_{n-1}}{(k_{n-2} - k_n)(k_{n-2} - k_{n-1})} e^{-k_{n-2} t}\right] \qquad (3)$$

. . . .

$$z_1 = a\left[1 + (-1)^n \frac{k_{n-1} k_{n-2} k_{n-3} \ldots k_1}{(k_n - k_{n-1})(k_n - k_{n-2})(k_n - k_{n-3}) \ldots (k_n - k_1)} e^{-k_n t} + \right.$$
$$+ (-1)^n \frac{k_n k_{n-2} k_{n-3} \ldots k_1}{(k_{n-1} - k_n)(k_{n-1} - k_{n-2})(k_{n-1} - k_{n-3}) \ldots (k_{n-1} - k_1)} e^{-k_{n-1} t} + \cdots$$
$$\left. + (-1)^n \frac{k_n k_{n-1} k_{n-2} \ldots k_2}{(k_1 - k_n)(k_1 - k_{n-1})(k_1 - k_{n-2}) \ldots (k_1 - k_2)} e^{-k_1 t}\right],$$

oder[1]), da:

$$e^{-k_n t} = \frac{a - z_n}{a}$$

$$e^{-k_{n-1} t} = \left(\frac{a - z_n}{a}\right)^{\frac{k_{n-1}}{k_n}}$$

. . . .

$$e^{-k_1 t} = \left(\frac{a - z_n}{a}\right)^{\frac{k_1}{k_n}},$$

$$z_n = a\left[1 - \left(\frac{a - z_n}{a}\right)\right]$$

$$z_{n-1} = a\left[1 + \frac{k_{n-1}}{k_n - k_{n-1}}\left(\frac{a - z_n}{a}\right) + \frac{k_n}{k_{n-1} - k_n}\left(\frac{a - z_n}{a}\right)^{\frac{k_{n-1}}{k_n}}\right]$$

. . . .

$$z_1 = a\left[1 + (-1)^n \frac{k_{n-1} k_{n-2} \ldots k_1}{(k_n - k_{n-1})(k_n - k_{n-2}) \ldots (k_n - k_1)}\left(\frac{a - z_n}{a}\right) + \right. \qquad (4)$$
$$+ (-1)^n \frac{k_n k_{n-2} k_{n-3} \ldots k_1}{(k_{n-1} - k_n)(k_{n-1} - k_{n-2})(k_{n-1} - k_{n-3}) \ldots (k_{n-1} - k_1)}\left(\frac{a - z_n}{a}\right)^{\frac{k_{n-1}}{k_n}} + \cdots$$
$$\left. + (-1)^n \frac{k_n k_{n-1} \ldots k_2}{(k_1 - k_n)(k_1 - k_{n-1}) \ldots (k_1 - k_2)}\left(\frac{a - z_n}{a}\right)^{\frac{k_1}{k_n}}\right].$$

[1]) Der Umweg über diese Substitution wurde gewählt, um den auf S. 563 behandelten allgemeinern Fall der Veränderlichkeit der Konzentration von *B* in obige Ableitung gleichzeitig mit einzubeziehen.

Die Konzentration Z von B_r, bzw. von ΣB_r, durch deren jeweilige Ermittlung wir der Voraussetzung gemäss den Reaktionsverlauf verfolgen, erhalten wir aus der Beziehung:

$$Z = z_n + z_{n-1} + \cdots + z_1 \tag{5}$$

als Funktion von t oder z_n, je nachdem wir die z aus dem Gleichungssystem (3) oder (4) in (5) einsetzen; sie wird ersichtlicherweise im allgemeinen eine recht komplizierte Gestalt haben, deren nähere Formulierung hier überflüssig erscheint. Nur in einem speziellen Falle vereinfacht sich diese Funktion sehr erheblich und führt zu einem, wie mir scheint, auch sonst bemerkenswerten Resultate, nämlich unter der singulären Voraussetzung, dass sich die Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Stufenreaktionen wie die Zahl der in den betreffenden Zwischenkörpern noch vorhandenen — „unverseiften" — r-Gruppen verhalten, d. h. wenn:

$$k_n : k_{n-1} : k_{n-2} : \cdots : k_1 = n : n-1 : n-2 : \cdots : 1.$$

In der Tat ist eine solche Ansicht, beispielsweise in bezug auf die Triglyceridverseifung, wiederholt diskutiert worden[1]; auf reaktionskinetischem Wege lässt sich jedoch, wie aus dem Folgenden hervorgeht, hierüber eine eindeutige Entscheidung nicht fällen.

Unter Voraussetzung der genannten Beziehung treten in (4) an Stelle der k-Werte die den bezüglichen Index darstellenden Zahlenwerte; man erhält demgemäss:

$$z_n = a\left[1 - \left(\frac{a - z_n}{a}\right)\right],$$

$$z_{n-1} = a\left[1 + \frac{n-1}{1}\left(\frac{a-z_n}{a}\right) + \frac{n}{(-1)}\left(\frac{a-z_n}{a}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right],$$

$$z_{n-2} = a\left[1 - \frac{(n-1)(n-2)}{1.2}\left(\frac{a-z_n}{a}\right) - \frac{n(n-2)}{(-1).1}\left(\frac{a-z_n}{a}\right)^{\frac{n-1}{n}} - \frac{n(n-1)}{(-2)(-1)}\left(\frac{a-z_n}{a}\right)^{\frac{n-2}{n}}\right],$$

$$z_{n-3} = a\left[1 + \frac{(n-1)(n-2)(n-3)}{1.2.3}\left(\frac{a-z_n}{a}\right) + \frac{n(n-2)(n-3)}{(-1).1.2}\left(\frac{a-z_n}{a}\right)^{\frac{n-1}{n}} + \frac{n(n-1)(n-3)}{(-2)(-1).1}\left(\frac{a-z_n}{a}\right)^{\frac{n-2}{n}} + \frac{n(n-1)(n-2)}{(-3)(-2)(-1)}\left(\frac{a-z_n}{a}\right)^{\frac{n-3}{n}}\right],$$

[1] Vgl. etwa hierüber das von mir bearbeitete Kapitel in Ulzer-Klimont, l. c.

. . . .

$$z_1 = a\Big[1 + (-1)^n \frac{(n-1)(n-2)(n-3)\ldots 1}{1.2.3\ldots(n-1)}\Big(\frac{a-z_n}{a}\Big) +$$

$$+ (-1)^n \frac{n(n-2)(n-3)\ldots 1}{(-1).1.2.3\ldots(n-2)}\Big(\frac{a-z_n}{a}\Big)^{\frac{n-1}{n}} +$$

$$+ (-1)^n \frac{n(n-1)(n-3)(n-4)\ldots 1}{(-2)(-1).1.2\ldots(n-3)}\Big(\frac{a-z_n}{a}\Big)^{\frac{n-2}{n}} + \cdots$$

$$\cdots + (-1)^n \frac{n(n-1)(n-2)\ldots 2}{(-n+1)(-n+2)(-n+3)\ldots(-2)(-1)}\Big(\frac{a-z_n}{a}\Big)^{\frac{1}{n}}\Big].$$

Mithin:

$$Z = z_n + z_{n-1} + \cdots + z_1 =$$

$$= a\Big[n + \sum_{\mu=n}^{\mu=1}(-1)^\mu \frac{(n-1)(n-2)(n-3)\ldots[n-(\mu-1)]}{1.2.3\ldots(\mu-1)}\Big(\frac{a-z_n}{a}\Big) +$$

$$+ \sum_{\mu=n-1}^{\mu=1}(-1)^{\mu+1} \frac{n(n-2)(n-3)\ldots(n-\mu)}{(-1).1.2.3\ldots(\mu-1)}\Big(\frac{a-z_n}{a}\Big)^{\frac{n-1}{n}} + \cdots$$

$$+ \sum_{\mu=n-\nu}^{\mu=1}(-1)^{\mu+\nu} \frac{n(n-1)(n-2)\ldots[n-(\nu-1)][n-(\nu+1)]\ldots[n-(\mu+\nu-1)]}{(-\nu)(-\nu+1)(-\nu+2)\ldots(-2)(-1).1.2\ldots(\mu-1)}\Big(\frac{a-z_n}{a}\Big)^{\frac{n-\nu}{n}} + \cdots$$

$$\cdots - n\Big(\frac{a-z_n}{a}\Big)^{\frac{1}{n}}\Big],$$

oder, da alle Σ-Koeffizienten gleich Null sind:

$$Z = an\Big[1 - \Big(\frac{a-z_n}{a}\Big)^{\frac{1}{n}}\Big]. \tag{6}$$

Hieraus berechnet sich:

$$a - z_n = a\Big(1 - \frac{Z}{an}\Big)^n,$$

$$\frac{dz_n}{dt} = \Big(1 - \frac{Z}{an}\Big)^{n-1}\frac{dZ}{dt},$$

und unter Substitution in die erste der Gleichungen (2) und nach erfolgter Integration:

$$k_n = \frac{n}{t}\ln\frac{a}{a - \frac{Z}{n}}. \tag{7}$$

Dies aber ist, wie der Vergleich mit (1) unmittelbar zeigt, abgesehen von dem Faktor n, auch die Beziehung für die Geschwindigkeitskonstante bei direkter Umsetzung ohne Bildung von Zwischenstufen.

Die Konstanz des Ausdruckes (1) lässt also in Hinblick auf den hierdurch veranschaulichten Reaktionsmechanismus eine doppelte Deutung zu; sie ist — z. B. bei Katalyse von n-wertigen Estern, die ja hier vorzugsweise in Betracht kommen mag — sowohl im Sinne unmittelbar-totaler Verseifung der n verseifbaren Gruppen diskutierbar, als auch im Sinne partieller Verseifung mit dem singulären Geschwindigkeitsverhältnisse der einzelnen Stufenreaktionen $k_n : k_{n-1} : \cdots : k_1 = n : n-1 : \cdots : 1$. Da, wie erwähnt, dieses letztere Verhältnis in der Tat mehrfach in Erwägung gezogen wurde, so schien mir die Hervorkehrung und Verallgemeinerung dieses Sonderfalles reaktionskinetischer Mehrdeutigkeit gerechtfertigt.

Sehr einfach erledigt sich nun auch der weitere Fall der Veränderlichkeit der Konzentration von B, wie dies etwa der Verseifung mit Alkali entspricht.

Die Geschwindigkeitsgleichungen lauten, wenn b die Anfangskonzentration von B ist:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dz_n}{dt} &= k_n(a - z_n)(b - Z) \\ \frac{dz_{n-1}}{dt} &= k_{n-1}(z_n - z_{n-1})(b - Z) \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \frac{dz_1}{dt} &= k_1(z_2 - z_1)(b - Z). \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

Die funktionelle Beziehung zwischen jedem der z-Werte und z_n ist, wie bei Division der einzelnen Differentialgleichungen durch die erste Gleichung in (8) unmittelbar ersichtlich ist, dieselbe, wie vorhin; mithin ist die Gesamtabnahme Z der Konzentration von B nach (6):

$$Z = an\left[1 - \left(\frac{a - z_n}{a}\right)^{\frac{1}{n}}\right],$$

und daher, unter Berücksichtigung von (8), erste Gleichung:

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{k_n}{n}(an - Z)(b - Z);$$

die Integration mit den Anfangsbedingungen $t = 0$, $Z = 0$, gibt:

$$k_n = \frac{n}{t}\,\frac{1}{an - b}\ln\frac{(an - Z)b}{(b - Z)an}, \qquad (9)$$

bzw., wenn A_{nr} und B in äquivalenten Konzentrationen zugegen sind ($b = an$):

$$k_n = \frac{n}{t}\,\frac{Z}{b(b - Z)}. \qquad (9')$$

Die Bestimmung der Abnahme von B, also z. B. bei Verseifung der Titration des verschwundenen Alkalis, liesse mithin unter den genannten Verhältnissen die Reaktion über n Stufen als eine Reaktion zweiter Ordnung erscheinen. Eine Mehrdeutigkeit der Konstanz liegt im allgemeinen hier nicht vor, da die direkte Reaktion ohne Bildung von Zwischenstufen von der Ordnung $(n+1)$ wäre. Nur etwa in dem Falle, dass die Umsetzung wohl tatsächlich über Stufen vor sich ginge, jedoch die Konzentration der letztern infolge ihrer grossen Umsetzungsgeschwindigkeit dauernd praktisch gleich Null wäre, also die Geschwindigkeitskoeffizienten k_{n-1}, $k_{n-2} \ldots k_1$ sehr gross gegenüber k_n wären, würde dieser Reaktionsmechanismus gleichfalls durch Formel (9), bzw. (9') seinen Ausdruck finden.

Wien, im April 1906.

Über das Prinzip der optischen Superposition.

Von

M. A. Rosanoff[1].

(Vorläufige Mitteilung.)

(Beitrag aus dem Havemeyer Chemical Laboratory der Universität New-York.)

In seiner berühmten, die Wissenschaft der Stereochemie begründenden Abhandlung[2]) macht van't Hoff eine wichtige Annahme hinsichtlich der optischen Aktivität verschiedener asymmetrischer Kohlenstoffatome in einem Molekül. Mit Bezug auf Moleküle, die aus zwei ähnlichen asymmetrischen Gruppen gebildet werden:

$$\begin{array}{c} C(R_1R_2R_3) \\ | \\ C(R_1R_2R_3) \end{array}$$

sagt er: „Die Aktivität, welche jedes dieser asymmetrischen Kohlenstoffatome zu der gesamten Aktivität beiträgt, wird gleich oder entgegengesetzt sein, etwa a und $-a$, so dass die Aktivität der vier Isomeren durch die Ausdrücke dargestellt werden wird:

(1) $+a+a$, (2) $+a-a$, (3) $-a+a$, (4) $-a-a$."

Die hierdurch zum Ausdruck gebrachte Annahme ist, dass die beiden Partialrotationen durch Addition zueinander oder durch Subtraktion voneinander selbst nicht verändert werden. Zwanzig Jahre später[3]) dehnt van 't Hoff diese Annahme auf Moleküle mit mehrern asymmetrischen Kohlenstoffen aus. „So", sagt er, „sollte man für die vier Pentosearten $COH(CHOH)_3CH_2OH$ die folgenden Drehungen haben:

Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
$+A$	$+A$	$+A$	$-A$
$+B$	$+B$	$-B$	$+B$
$+C$	$-C$	$+C$	$+C$"

Auch hier ist wieder für jede Partialrotation A, B, C angenommen, dass sie gleich bleibt, einerlei, ob die andern Partialrotationen positiv oder negativ sind. Mit andern Worten: „Die von einem gegebenen

---

[1]) Übersetzt von W. Neumann.

[2]) Bull. Soc. Chim. [2] **23**, 298 (1875).

[3]) van 't Hoff: „Die Lagerung der Atome im Raume." 2. Aufl. S. 120. 1894

asymmetrischen Kohlenstoffatom herrührende Drehung wird als unabhängig betrachtet von der Konfiguration der Gruppen um die andern asymmetrischen Kohlenstoffatome im Molekül.

van't Hoffs Annahme war willkürlich. A priori scheint es möglich, dass eine gegebene Rechtsdrehung *A* durch Association mit einer zweiten Rechtsdrehung vermindert und durch Association mit einer Linksdrehung vermehrt werden könnte und umgekehrt.

Mit Rücksicht auf die fundamentale Bedeutung der Annahme beschlossen Guye und Gautier[1]) im Jahre 1893, sie einer sorgfältigen experimentellen Prüfung zu unterwerfen, und in den folgenden drei Jahren[2]) bewiesen sie anscheinend, dass die auf obige Annahme gegründeten Rechnungen praktisch das gleiche Ergebnis lieferten, wie die direkte Beobachtung. Unabhängig von diesen Forschern und fast gleichzeitig mit ihnen nahm Walden[3]) dasselbe Problem in Angriff, und seine ausgedehnte und mühevolle Reihe von Beobachtungen schien eine noch glänzendere Bestätigung des van't Hoffschen Gedankens zu sein. Zu dem Range des „Prinzips der optischen Superposition" erhoben, wie sie von Guye und Gautier bezeichnet worden war, wurde diese Annahme der Stereochemie einverleibt, und heute findet sie in allen Lehrbüchern Erwähnung.

Ein sorgfältiges Studium hat mich zu der Überzeugung geführt, dass ein wichtiger prinzipieller Irrtum in den experimentellen Arbeiten von Guye und Gautier sowohl, als auch von Walden enthalten ist: infolge wovon stehen ihre Resultate in Wahrheit in gar keiner Beziehung zu dem Prinzip der Superposition. Die wenigen bekannten Tatsachen anderseits, die wirklich in das Bereich des Prinzips fallen, bestätigen dasselbe nicht nur nicht, sondern scheinen ihm direkt zu widersprechen.

§ 1. **Kritik des angenommenen experimentellen Materials.**

Einer der ersten von Guye und Gautier untersuchten Fälle war derjenige des Oxyds von zwei aktiven *l*-Amylradikalen (di-*l*-Amyläther):

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>CH.CH_2\diagdown_{O}\diagup CH_2.CH\!\!<\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix};$$

[1]) Bull. Soc. Chim. (3) **9,** 403 (1893).

[2]) Compt. rend. **119,** 740 u. 953 (1894); Bull. Soc. Chim. (3) **11,** 1170 (1894); **13,** 457 (1895). Siehe auch Guye und Jordan, Compt. rend. **120,** 632 (1895); Guye, Compt. rend. **121,** 827 (1895); **122,** 932 (1896).

[3]) Diese Zeitschr. **15,** 638 (1894); **17,** 720 (1895).

Da die beiden Hälften dieses Moleküls ähnlich sind (wie in der gewöhnlichen Weinsäure), sollte die totale optische Rotation nach dem Prinzip der Superposition etwa $-a - a = -2a$ sein, und jede Partialrotation sollte von der andern unabhängig sein. Wenn daher eine der Partialrotationen annulliert würde, so sollte die übrig bleibende Rotation genau gleich der Hälfte der ursprünglichen Drehung sein. Nun kann einer Rotation $-a$ von *l*-Amyl das Gegengewicht gehalten werden von einer gleichen und entgegengesetzten Drehung $+a$ von *d*-Amyl. „Experimentell“, sagen die Autoren, „wird dies erzielt, wenn man aktives Amyl- (d. i. *l*-Amyl-)bromid auf razemisches Natriumamylat wirken lässt. Obgleich man unter diesen Bedingungen ein Gemisch des aktiven und des inaktiven, nicht spaltbaren Oxyds isoliert, muss dieses Gemisch sich im Polarisationsapparat so verhalten, als ob der optische Effekt des einen der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome aufgehoben worden wäre. Wir haben für einen so dargestellten Äther in einer 0·5 dm-Röhre den Wert: $\alpha_D = +0{\cdot}25^0$ gefunden, so dass nach dem Prinzip der algebraischen Superposition Amyloxyd mit zwei identischen aktiven Kohlenstoffatomen eine Rotation $\alpha_D = +0{\cdot}50^0$ in einer 0·5 dm-Röhre geben muss. Nach dieser Feststellung bereiteten wir dies letztere Amyloxyd durch Einwirkung von aktivem Amylbromid auf aktives Natriumamylat (beide aus *l*-Amylalkohol), und in der Tat zeigte diese Substanz nach gründlicher Reinigung eine Drehung $\alpha = +0{\cdot}49^0$ in einer 0·5 dm-Röhre.“

Sonderbar genug wird dieses Ergebnis allgemein als einer der experimentellen Beweise des Prinzips der optischen Superposition angesehen. Wenn man indessen bedenkt, dass das eine der beiden 0·5 dm-Rohre ein Gemisch enthielt, und wenn man sich vorstellt, dass die Bestandteile dieses Gemisches getrennte Hälften jenes Rohres einnehmen, so können die beiden polarimetrischen Versuche folgendermassen dargestellt werden:

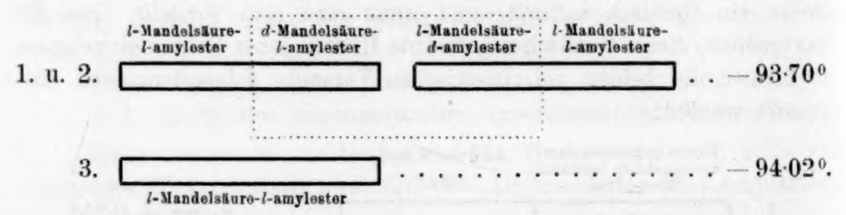
	Durch intramolekulare Kompensation inaktiver (Meso-)Äther	Aktiver Amyläther	
1.	[	]	. . . $\alpha_D = +0{\cdot}25^0$
2.	[Aktiver Amyläther	]	. . . $\alpha_D = +0{\cdot}49^0$.

Selbstverständlich betrug die Drehung in der ersten Röhre halb soviel wie in der zweiten, einfach weil die erste Röhre halb soviel aktiven Äther enthielt wie die zweite. Die Rotation würde immer noch in dem ersten Falle halb so gross gewesen sein, selbst wenn das Prin-

zip der optischen Superposition ganz falsch sein würde. Betrachtet man die Gegenwart von Verunreinigungen als ausgeschlossen, so ist die geringe Abweichung der Resultate darauf zurückzuführen, dass in dem ersten Rohr der aktive Äther in der gleichen Menge des inaktiven Äthers aufgelöst war, da der letztere sonst nicht mehr befähigt ist, eine optische Drehung zu kompensieren, als Wasser oder irgend ein anderes inaktives Lösungsmittel.

Die übrigen Guye und Gautierschen Beobachtungen und alle Waldenschen wurden mit Estern aus aktiven Alkoholen und Säuren angestellt. Ihre Theorie war, dass die Drehung eines Esters mit optisch kompensierter Säuregruppe plus der Rotation des Esters mit optisch kompensierter Alkoholgruppe der Drehung des Esters mit keiner kompensierten Partialrotation gleich sein musste, wenn das Prinzip der optischen Superposition zutraf. Drei Substanzen wurden in jedem Falle untersucht: 1. der Ester eines aktiven Alkohols und der razemischen Modifikation der Säure; 2. der Ester aus einer aktiven Säure und der razemischen Form des Alkohols; 3. der Ester aus einem aktiven Alkohol und einer aktiven Säure. So ergab, um einen der vielen von Walden untersuchten Fälle zu erwähnen: *r*-Mandelsäure-*l*-amylester[1]) $[\alpha]_D = +2{\cdot}76^0$, *l*-Mandelsäure-*r*-amylester $[\alpha]_D = -96{\cdot}46^0$. Die algebraische Summe beider Werte ist $-93{\cdot}70^0$, und wirklich gab *l*-Mandelsäure-*l*-amylester $[\alpha]_D = -94{\cdot}02^0$, so dass die kleine Differenz unvermeidlichen Verunreinigungen zugeschrieben wurde.

Wenn wir uns nun wieder die Komponenten der Gemische getrennte Hälften der Beobachtungsröhren einnehmend denken, so können wir die drei Versuche dieses Falles folgendermassen darstellen:



Die algebraische Addition der ersten beiden Resultate ist, wie in der Figur dargestellt, äquivalent der Anstellung einer gesonderten Beobachtung. Da *d*-Mandelsäure-*l*-amylester und *l*-Mandelsäure-*d*-amylester gleiche und entgegengesetzte Drehungen besitzen[2]), so ist der von

[1]) *r* bedeutet die razemische Modifikation.

[2]) Dass sie tatsächlich gleiche und entgegengesetzte Totalrotationen besitzen, ob die Partialrotationen innerhalb des Moleküls einander beeinflussen oder nicht,

punktierten Linien eingeschlossene Teil des Systems optisch inaktiv. Aber dann ist es klar, dass die Drehung, welche durch die beiden ersten Röhren zusammen hervorgerufen wird, gleich derjenigen der dritten Röhre ist, wieder nicht auf Grund des Gesetzes der optischen Superposition, sondern weil die beiden ersten Röhren zusammen ebenso viel aktive Substanz enthalten (nämlich *l*-Mandelsäure-*l*-amylester), wie die dritte Röhre. Der geringe Unterschied muss wieder durch die Einflüsse des Lösungsmittels in den beiden ersten Röhren bewirkt sein.

Die oben angeführten Fälle sind typische Beispiele der experimentellen Untersuchungen, die in direktem Zusammenhang mit dem Prinzip der Superposition angestellt worden sind. Ein weiterer Fall ist von Landolt theoretisch mit dem Prinzip verknüpft worden und erfordert, da er von den obigen abweicht, eine besondere Betrachtung. Landolt[1]) erblickt optische Superposition in der Tatsache, dass die Molekularrotation des Amylesters der Amylessigsäure gleich ist der molekularen Drehung von Amylacetat plus der molekularen Drehung von Amylessigsäure.

		$[M]_D$
I.	$CH_3COO.C_5H_{11}$	+ 3·25°
II.	$C_5H_{11}.CH_2COOH$	+ 11·08°
	I + II	+ 14·33°
III.	$C_5H_{11}.CH_2COOH.C_5H_{11}$	+ 14·02°

Die Zahlen stammen von Walden. Aber anderseits finde ich unter Benutzung der Waldenschen Zahlen keine solche Übereinstimmung in dem ganz analogen Falle des Amylesters der Diamylessigsäure.

		$[M]_D$
I.	$CH_3COO.C_5H_{11}$	+ 3·25°
II.	$(C_5H_{11})_2.CHCOOH$	+ 36·54°
	I + II	+ 39·79°
III.	$(C_5H_{11})_2.CHCOO.C_5H_{11}$	+ 37·69°

Überdies würden Fälle, wie der Landoltsche, wenn sie allgemein und nicht ausnahmsweise zutreffen würden, nicht zu dem Prinzip der optischen Superposition, sondern zu dem Theorem führen, dass das Drehungsvermögen eines aktiven Radikals unabhängig von der chemischen

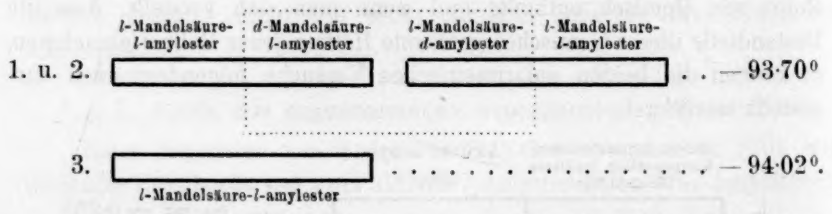
folgt aus dem Umstand, dass ihre Moleküle sich zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten:

[1]) „Das optische Drehungsvermögen.“ 2. Aufl. S. 267. Braunschweig 1898.

zip der optischen Superposition ganz falsch sein würde. Betrachtet man die Gegenwart von Verunreinigungen als ausgeschlossen, so ist die geringe Abweichung der Resultate darauf zurückzuführen, dass in dem ersten Rohr der aktive Äther in der gleichen Menge des inaktiven Äthers aufgelöst war, da der letztere sonst nicht mehr befähigt ist, eine optische Drehung zu kompensieren, als Wasser oder irgend ein anderes inaktives Lösungsmittel.

Die übrigen Guye und Gautierschen Beobachtungen und alle Waldenschen wurden mit Estern aus aktiven Alkoholen und Säuren angestellt. Ihre Theorie war, dass die Drehung eines Esters mit optisch kompensierter Säuregruppe plus der Rotation des Esters mit optisch kompensierter Alkoholgruppe der Drehung des Esters mit keiner kompensierten Partialrotation gleich sein musste, wenn das Prinzip der optischen Superposition zutraf. Drei Substanzen wurden in jedem Falle untersucht: 1. der Ester eines aktiven Alkohols und der razemischen Modifikation der Säure; 2. der Ester aus einer aktiven Säure und der razemischen Form des Alkohols; 3. der Ester aus einem aktiven Alkohol und einer aktiven Säure. So ergab, um einen der vielen von Walden untersuchten Fälle zu erwähnen: *r*-Mandelsäure-*l*-amylester[1]) $[\alpha]_D = + 2{\cdot}76^0$, *l*-Mandelsäure-*r*-amylester $[\alpha]_D = - 96{\cdot}46^0$. Die algebraische Summe beider Werte ist $- 93{\cdot}70^0$, und wirklich gab *l*-Mandelsäure-*l*-amylester $[\alpha]_D = - 94{\cdot}02^0$, so dass die kleine Differenz unvermeidlichen Verunreinigungen zugeschrieben wurde.

Wenn wir uns nun wieder die Komponenten der Gemische getrennte Hälften der Beobachtungsröhren einnehmend denken, so können wir die drei Versuche dieses Falles folgendermassen darstellen:



Die algebraische Addition der ersten beiden Resultate ist, wie in der Figur dargestellt, äquivalent der Anstellung einer gesonderten Beobachtung. Da *d*-Mandelsäure-*l*-amylester und *l*-Mandelsäure-*d*-amylester gleiche und entgegengesetzte Drehungen besitzen[2]), so ist der von

[1]) *r* bedeutet die razemische Modifikation.

[2]) Dass sie tatsächlich gleiche und entgegengesetzte Totalrotationen besitzen, ob die Partialrotationen innerhalb des Moleküls einander beeinflussen oder nicht,

punktierten Linien eingeschlossene Teil des Systems optisch inaktiv. Aber dann ist es klar, dass die Drehung, welche durch die beiden ersten Röhren zusammen hervorgerufen wird, gleich derjenigen der dritten Röhre ist, wieder nicht auf Grund des Gesetzes der optischen Superposition, sondern weil die beiden ersten Röhren zusammen ebenso viel aktive Substanz enthalten (nämlich *l*-Mandelsäure-*l*-amylester), wie die dritte Röhre. Der geringe Unterschied muss wieder durch die Einflüsse des Lösungsmittels in den beiden ersten Röhren bewirkt sein.

Die oben angeführten Fälle sind typische Beispiele der experimentellen Untersuchungen, die in direktem Zusammenhang mit dem Prinzip der Superposition angestellt worden sind. Ein weiterer Fall ist von Landolt theoretisch mit dem Prinzip verknüpft worden und erfordert, da er von den obigen abweicht, eine besondere Betrachtung. Landolt[1]) erblickt optische Superposition in der Tatsache, dass die Molekularrotation des Amylesters der Amylessigsäure gleich ist der molekularen Drehung von Amylacetat plus der molekularen Drehung von Amylessigsäure.

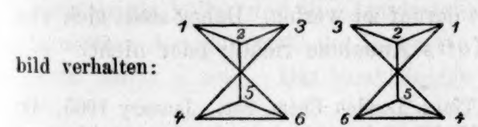
		$[M]_D$
I.	$CH_3COO.C_5H_{11}$	+ 3·25°
II.	$C_5H_{11}.CH_2COOH$	+ 11·08°
	I + II	+ 14·33°
III.	$C_5H_{11}.CH_2COOH.C_5H_{11}$	+ 14·02°

Die Zahlen stammen von Walden. Aber anderseits finde ich unter Benutzung der Waldenschen Zahlen keine solche Übereinstimmung in dem ganz analogen Falle des Amylesters der Diamylessigsäure.

		$[M]_D$
I.	$CH_3COO.C_5H_{11}$	+ 3·25°
II.	$(C_5H_{11})_2.CHCOOH$	+ 36·54°
	I + II	+ 39·79°
III.	$(C_5H_{11})_2.CHCOO.C_5H_{11}$	+ 37·69°

Überdies würden Fälle, wie der Landoltsche, wenn sie allgemein und nicht ausnahmsweise zutreffen würden, nicht zu dem Prinzip der optischen Superposition, sondern zu dem Theorem führen, dass das Drehungsvermögen eines aktiven Radikals unabhängig von der chemischen

folgt aus dem Umstand, dass ihre Moleküle sich zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten:



[1]) „Das optische Drehungsvermögen." 2. Aufl. S. 267. Braunschweig 1898.

Zusammensetzung des übrigen Moleküls sei[1]). Lassen wir z. B. die Drehungen des Amylradikals, wenn es mit den verschiedenen hier in Betracht kommenden Gruppen verknüpft ist, die folgenden Werte annehmen:

Amyl mit	CH_3COO-	a
„ „	$-CH_2COOH$	b
„ „	$C_5H_{11}CH_2COO-$	c
„ „	$-CH_2COOC_5H_{11}$	d

In dem von Landolt gewählten Falle will es der Zufall, dass $a+b=c+d$ ist. Aus der letztern Beziehung schliesst er, dass $a=c$ und $b=d$ ist, d. h. dass das Amylradikal dieselbe optische Drehung verursacht, einerlei, ob es mit $C_2H_3O_2$ oder mit $C_7H_{13}O_2$ verbunden ist. Der Irrtum ist klar.

Die zufällige Gleichheit lässt sich leicht erklären. Der Grund dafür, dass $a+b=c+d$, ist nicht, dass $a=b$ und $c=d$, sondern dass $a<c$ und $b>d$, und dass sich die beiden Ungleichheiten nahezu das Gleichgewicht halten. Dass in Wirklichkeit die Rotation der Amylgruppe in den durch Verbindung mit den Fettsäureradikalen gebildeten Estern mit der Masse der Radikale zunimmt, und daher mit CH_3COO- geringer ist, als mit $C_5H_{11}CH_2COO-$, wird durch die folgenden Zahlen bewiesen:

Amylacetat	$[M]_D = 3{\cdot}25^\circ$
Amylpropionat	$3{\cdot}99^\circ$
Amylbutyrat	$4{\cdot}25^\circ$

Dies weist deutlich auf die Ungleichheit $a<c$ hin. Anderseits weiss man, dass die Drehung des Amylradikals in der Amylessigsäure grösser ist, als in ihren Estern:

Amylessigsäure	$[M]_D = 11{\cdot}08^\circ$
Ihr Äthylester	$10{\cdot}36^\circ$

woraus die Ungleichheit $b>d$ folgt.

§ 2. Über van't Hoffs Annahme.

Es ist nun klar, dass das ganze bisher zur Stütze des Prinzips der Superposition beigebrachte experimentelle Material in Wirklichkeit ausser stande ist, irgend welches Licht darauf zu werfen. Daher stellt sich von neuem die Frage: Ist van't Hoffs Annahme richtig oder nicht?

---

[1]) Patterson und Taylor (Trans. London Chem. Soc., January 1905, 42) scheinen anzunehmen, dass dies in Wirklichkeit unter „optischer Superposition" zu verstehen sei.

Bevor wir eine Antwort zu geben suchen, wollen wir die Frage nochmals klar formulieren. Ein „asymmetrisches Kohlenstoffatom" ist ein solches, das mit vier verschiedenen Gruppen verbunden ist. Der numerische Wert seines Drehungsvermögens hängt bekanntlich von der Zusammensetzung und Konstitution jeder dieser vier Gruppen ab. Daher kann die Frage nur dahin lauten: Ist der Wert des Drehungsvermögens unabhängig von der stereochemischen Konfiguration der Atome innerhalb jeder einzelnen der vier Gruppen?

Eine negative Antwort wird sofort nahe gelegt durch die wohlbekannte Tatsache, dass die Konfiguration der Maleïnsäure- und ähnlicher Säureradikale einen ausgesprochenen Einfluss auf das Drehungsvermögen von *l*-Amyl hat. Wenn z. B. in einem gegebenen Falle die maleïnoide Konfiguration in die fumaroide verwandelt wird (während Zusammensetzung und Konstitution unverändert bleiben), so erleidet das Drehungsvermögen eine sehr erhebliche Veränderung[1]).

	$[M]_D$		$[M]_D$
l-Amylmaleat	11·82°	*l*-Amylfumarat	15·17°
„ chlormaleat	11·70	„ chlorfumarat	16·78
„ brommaleat	15·36	„ bromfumarat	20·07
„ methylmaleat	11·17	„ methylfumarat	16·01

In Fällen, wie den vorliegenden, könnte man denken, dass die Konfiguration das optische Verhalten beeinflusse, weil die Bewegung („freie Rotation") der Radikale durch die Doppelbindung behindert würde. Daher könnte man noch die weitere Frage stellen: Ist das optische Verhalten von der Konfiguration unabhängig, wenn keine Doppelbindungen vorhanden sind? Die Hypothese der optischen Superposition ist, wie schon bemerkt, nichts als eine bejahende Antwort dieser Frage. Wir werden indessen gleich sehen, dass die Tatsachen eine verneinende Antwort geben; mit andern Worten, dass die Tatsachen zu einem Satz führen, der gerade das Gegenteil des Prinzips der optischen Superposition aussagt.

Die erwähnten Tatsachen sind die optischen Drehungen der *l*-Amylester von rechts-, links- und meso-Weinsäure, der einfachste und daher auch der verlässlichste Fall. Betrachten wir das Prinzip der Superposition als gültig und die Amylrotation als unabhängig von der Konfiguration der Säureradikale, lassen sie also in allen drei Fällen gleich, etwa gleich a sein. Das unabhängige Drehungsvermögen des Rechts-

[1]) Landolt, loc. cit. S. 258. Die Zahlen sind von Walden, Diese Zeitschr. **20**, 377 (1896).

säureradikals möge $+b$, dasjenige des Linkssäureradikals $-b$ und das des Mesosäureradikals Null betragen. Dann sollten die Rotationen der drei Ester folgende Werte besitzen:

I.	*l*-Amyl-*d*-tartrat	$a+b$
II.	*l*-Amyl-mesotartrat	$a+0$
III.	*l*-Amyl-*l*-tartrat	$a-b$

und der Unterschied zwischen I. und II. sollte gleich demjenigen zwischen II. und III. sein.

Der Wert von III., die Drehung von *l*-Amyl-*l*-tartrat, ist nie tatsächlich gemessen worden. Er kann aber durch eine einfache und äusserst verlässliche Berechnung festgestellt werden, und zwar, sonderbar genug, unter Zugrundelegung von Beobachtungen, die von Walden in Verbindung mit seiner irrtümlichen Demonstration des Prinzips der Superposition angestellt worden sind. Während in Wirklichkeit die Versuche von Guye und von Walden dieses Prinzip nicht zu beweisen vermögen, beweisen sie anderseits, dass das Drehungsvermögen etwa einer $l_1 d_2$-Verbindung sehr genau aus den Rotationen der $l_1 r_2$- und $r_1 d_2$-Verbindung berechnet werden können. Theoretisch könnte man die Frage stellen, ob die in Betracht kommenden Einflüsse des Lösungsmittels die algebraische Summe der Rotationen von $l_1 r_2$ und $r_1 d_2$ nicht erheblich verschieden von der Drehung von $l_1 d_2$ erscheinen lassen könnten. Guyes und Waldens zahlreiche Versuche beweisen indessen sicher, dass die Einflüsse des Lösungsmittels klein sind, und dass die algebraische Summierung sehr verlässliche Ergebnisse liefert. Überdies kann, da die Verbindung $r_1 d_2$ das Spiegelbild von $r_1 l_2$ ist, das Drehungsvermögen der letztern durch Umkehrung des Vorzeichens von $r_1 d_2$ erhalten werden. Dann aber können wir, da wir das Drehungsvermögen von $l_1 r_2$ und von $r_1 l_2$ kennen, durch algebraische Summation einen Wert für die Rotation von $l_1 l_2$ finden, welcher notwendigerweise wieder dem richtigen sehr nahe kommt. Schliesslich erhalten wir durch Umkehrung der Vorzeichen von $l_1 d_2$ und $l_1 l_2$ die Werte für $d_1 l_2$ und $d_1 d_2$. Auf diese Weise ist es möglich, die Rotationen aller in einem gegebenen Falle möglichen Kombinationen ganz genau zu berechnen, wenn nur die Rotationen von zwei aus aktiven und razemischen Radikalen bestehenden Kombinationen bekannt sind.

Walden beobachtete:

r-Amyl-*d*-tartrat	$[M]_D = +40.89^{\circ}$
l-Amylrazemat	$+\ 9.77$

Durch Umkehrung des Vorzeichens des *d*-Tartrats erhalten wir:

r-Amyl-*l*-tartrat	$[M]_D$ =	− 40·89°
l-Amylrazemat		+ 9·77

Zwei Summationen ergeben dann:

l-Amyl-*d*-tartrat	$[M]_D$ =	+ 50·66°
l-Amyl-*l*-tartrat		− 31·12

Für *l*-Amylmesotartrat beobachtete Walden:

$$[M]_D = +13{\cdot}83^\circ$$

Daher erhalten wir:

I.	*l*-Amyl-*d*-tartrat	$[M]_D$ =	+ 50·66°
II.	*l*-Amylmesotartrat		+ 13·83
III.	*l*-Amyl-*l*-tartrat		− 31·12

Der Unterschied zwischen I. und II. ist 36·83, derjenige zwischen II, und III. 44·95. Diese beträchtliche Abweichung spricht gegen van't Hoffs Annahme und für ein allgemeines Prinzip, das vorläufig folgendermassen ausgedrückt werden soll:

Das optische Drehungsvermögen eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms hängt von der Zusammensetzung, der Konstitution und der Konfiguration seiner vier Gruppen ab.

Zu dem gleichen Schluss gelangt man auf einem etwas andern Wege, indem man das Drehungsvermögen von *l*-Amylmesotartrat und *l*-Amylrazemat vergleicht. Nimmt man an, dass das Drehungsvermögen des Razemats sehr nahe gleich der halben Summe der Drehungen von *l*-Amyl-*d*-tartrat und *l*-Amyl-*l*-tartrat ist[1]), so sollten die Drehungen des Razemats und des Mesotartrats sehr nahe gleich sein, wenn das Prinzip der Superposition richtig ist. In Wirklichkeit fand Walden (loc. cit.):

l-Amylrazemat	$[M]_D$ =	9·77°
l-Amylmesotartrat		13·83

Der Unterschied ist gross.

Weniger ausschlaggebend ist der Fall der *l*-Amylester der razemischen und der Mesomodifikation der Dimethylbernsteinsäure[2]). Hier sind die von Walden festgestellten molekularen Drehungen 10·47°, resp. 9·79°. Der Unterschied, der in diesem Falle klein ist, kann ent-

[1]) Diese Annahme wird wieder durch eben die Beobachtungen gerechtfertigt, welche das Prinzip der Superposition beweisen sollten. Sie wird weiter durch Beobachtungen von Hammerschmidt gerechtfertigt (siehe Landolt, loc. cit. S. 213).

[2]) Landolt, loc. cit. S. 258.

weder von Einflüssen der Konfiguration oder von aussermolekularen Einflüssen in dem Razematgemisch herrühren. Die Frage kann nur durch getrennte Untersuchung der Ester der Rechts- und Linkssäuren entschieden werden.

Ich führe jetzt eine Reihe von Versuchen aus, welche zur weitern Prüfung des hier vorläufig formulierten Prinzips dienen sollen, und ich hoffe, die Ergebnisse in nicht allzuferner Zeit mitteilen zu können.

Es gewährt mir ein Vergnügen, zum Schlusse Herrn Professor Morris Loeb von der hiesigen Universität für eine Reihe von Anregungen, sowohl bezüglich des Gegenstandes dieser Arbeit, als auch bezüglich seiner Darstellung meinen Dank auszusprechen.

Bemerkung zur Theorie der amphoteren Elektrolyte.

Von

James Walker.

In seiner Abhandlung über amphotere Elektrolyte[1]) scheint mir Herr H. Lundén das Wesen des noch zu lösenden Problems nicht ganz klar erfasst zu haben. Er schreibt nämlich S. 534:

„Jedoch könnte man gegen die Rechnungen von Walker folgendes einwenden: Die Konstanten der Dissociationsgleichgewichte

$$HR^{\cdot} \rightleftarrows H^{\cdot} + R'' \quad \text{und:} \quad ROH' \rightleftarrows R'' + OH'$$

sind nicht berücksichtigt, welche Vernachlässigung darauf hinauskommt, dass (nach Walker) das Anhydrid R nicht durch die gleichzeitige Dissociation:

$$HROH \rightleftarrows H^{\cdot} + R'' + OH'$$

entstehen kann. (Vergleiche die stufenweise Dissociation von mehrbasischen Säuren.) Um streng zu sein, müsste man also mit vier Dissociationskonstanten rechnen.“

In der Lösung eines amphoteren Elektrolyten haben wir folgende Molekelgattungen:

$$H^{\cdot} \quad OH' \quad ROH' \quad HR^{\cdot} \quad HROH \quad R$$

mit den entsprechenden Konzentrationen:

$$a \quad b \quad c \quad d \quad e \quad f.$$

Können wir nun sechs unabhängige Gleichungen zwischen diesen sechs Unbekannten aufstellen, so ist das Problem theoretisch gelöst. Die Gleichungen, die ich bei meinen Rechnungen[2]) angewendet habe, sind folgende:

$$(1) \quad \eta = c + d + e + f$$

$$(2) \quad a + d = b + c$$

$$(3) \quad ab = K_w$$

$$(4) \quad ac = k_a (e + f)$$

$$(5) \quad bd = k_b (e + f)$$

$$(6) \quad e = \text{konst.} \times f.$$

Die Konstanten K_w, k_a und k_b sind dem Versuch zugänglich; die Konstante der letzten Gleichung ist dagegen bisher der experimentellen Bestimmung entzogen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **54**, 532 (1906); vgl. auch Arkiv för Kemi **2**, Nr. 11 (1905); Nr. 18 (1906).

[2]) Diese Zeitschr. **49**, 82 (1904); **51**, 706 (1905).

Hier haben wir also sechs Gleichungen, die ganz unabhängig sind, und das Problem ist somit theoretisch gelöst. Das für die praktische Lösung noch Fehlende ist die Kenntnis des Verhältnisses der beiden Arten des nichtdissociierten Anteils und nicht etwa, wie Herr Lundén meint, die Kenntnis neuer Dissociationskonstanten. Daher habe ich bei meinen Rechnungen nur die fünf ersten Gleichungen benutzt, die ja alle Ionenkonzentrationen endgültig und unzweideutig bestimmen. Es sei daran erinnert, dass das Verhältnis des hydratisierten und des anhydrischen Anteils nicht nur für amphotere Elektrolyte, sondern auch für einfache Aminobasen unbekannt ist.

Die beiden von Herrn Lundén vorgeschlagenen Dissociationskonstanten können als Funktionen der Konstanten k_a, k_b, K_w und der Konstante der Gleichung (6) ausgedrückt werden. Um letzte Gleichung in bequemerer Gestalt zu erhalten, schreiben wir sie wie folgt:

$$e = L(e + f) = Lu.$$

Hier bedeutet u die Gesamtkonzentration des nichtionisierten Elektrolyts, und L den hydratisierten Anteil desselben, indem $1 - L$ den anhydrischen Anteil bedeutet. Die neuen Konstanten k_a'' und k_b'' Herrn Lundéns[1]) sind nun $\frac{K_w}{k_b} \cdot (1 - L)$, bzw. $\frac{K_w}{k_a} \cdot (1 - L)$; d. h. sie enthalten nur die vielfach benutzten Verhältnisse $\frac{k_a}{K_w}$, $\frac{k_b}{K_w}$ und den Hydratationskoeffizienten L.

In seiner zweiten Mitteilung[2]) bemüht sich Herr Lundén zu beweisen, dass bei grossen Konstanten k_a, k_b das elektrische Leitvermögen nicht gering sein kann. Seine ziemlich verwickelte Rechnungsweise basiert wiederum auf der Grösse der neuen Dissociationskonstanten k_a'' und k_b''. Da nun die Ionenkonzentrationen von dem Hydratationsgrad unabhängig sind, so ist die Leitfähigkeit lediglich durch die Grössen von k_a und k_b in der von mir angegebenen Weise bestimmt. Wenn $k_a = k_b$, so ist $\frac{\eta - u}{u}$, d. h. das Verhältnis des dissociierten Anteils zu dem nichtdissociierten Anteil, proportional k_a, bzw. k_b. Wenn dagegen k_a nicht gleich k_b ist, so ist bei konstantem Produkt $k_a k_b$, die Dissociation noch grösser als im vorigen Fall[3]).

[1]) Arkiv för Kemi **2**, Nr. 18, S. 3 (1906).

[2]) a. a. O. S. 2.

[3]) Diese Zeitschr. **51**, 713—714 (1905).

University College Dundee.

Über Drehungssteigerung und Drehungsumkehrung.

I. Die komplexen Molybdän- und Wolframmalate.

Von

Hermann Grossmann und **Heinz Pötter.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die ersten Beobachtungen über die Einwirkung der Molybdate und Wolframate auf die spezifische Drehung der Äpfelsäure rühren von Gernez[1]) her, der auch bei der Weinsäure zuerst die starke drehungssteigernde Wirkung dieser Salze beobachtet hat. Die relativ einfachen Verhältnisse bei der Weinsäure haben wir in einer unlängst erschienenen Arbeit behandelt[2]). Die bedeutend kompliziertern Beziehungen bei der Äpfelsäure aufzuklären gelang, durch Anwendung derselben Methode wie bei der Weinsäure, nämlich durch Untersuchung verschiedener Molekularkombinationen bei wechselnder Konzentration und Temperatur. Gernez hatte stets bei der gleichen Temperatur (17°) und konstanter Äpfelsäurekonzentration gearbeitet, wobei stets 1·1166 g $C_4H_6O_5$ mit steigenden Mengen inaktiver Substanz zu 12 ccm gelöst wurden. So wertvoll seine Beobachtungen an und für sich waren, so liessen sie doch manche theoretischen Schwierigkeiten unerklärt.

Während das Verhalten des sauren Ammoniummolybdats, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, durch die Untersuchungen von H. Itzig[3]) aufgeklärt wurde, blieb die Einwirkung der neutralen Molybdate und Wolframate, welche mehrere Maximal- und Umkehrpunkte zeigten, wenn sie in steigenden Mengen zu Äpfelsäure gesetzt wurden, vom zweiten Maximalpunkte an unerklärt. Zur Illustration dieser Verhältnisse diene die verkürzt wiedergegebene Tabelle von Gernez, welche dem Standard Work des optischen Drehungsvermögens[4]) entnommen ist.

---

[1]) Compt. rend. **109**, 151. 769; **110**, 529. 1365; **111**, 792.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3874 (1905).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2397 ff. (1901).

[4]) Landolt, Das optische Drehungsvermögen (2. Aufl.) S. 223.

Äpfelsäure, $C_4H_6O_5$, und Natriummolybdat, $Na_2MoO_4 + 2aq$.

g Salz P	α_D^{17}	$[\alpha]_D^{17}$	
0	− 0·20	− 2·0	
0·084	− 1·12	− 11·4	
0·336	− 3·72	− 37·8	
0·504	− 5·48	− 55·7	
0·672	− 7·25	− 73·7	
1·008 = ½ Mol	− 9·07	− 92·1	Max.₁
1·176	− 5·20	− 52·9	
1·344	− 1·52	− 15·5	U_1
1·513	+ 3·02	+ 30·7	
1·848	+ 11·03	+ 112·2	
2·017 = 1 Mol	+ 14·02	+ 142·5	Max.₂
2·353	+ 8·68	+ 88·2	
2·689	+ 2·62	+ 26·6	
2·857	+ 0·32	+ 3·3	U_2
3·025 = 1·5 Mol	− 0·83	− 8·4	
3·529 = 1·75 Mol	− 1·55	− 15·8	Max.₃
3·865	− 1·00	− 10·2	
4·033 = 2 Mol	− 0·50	− 5·1	
4·201	− 0·00	− 0·0	U_3
5·042	+ 2·27	+ 19·3	
5·546	+ 3·95	+ 40·2	
7·058	+ 7·17	+ 72·9	
8·067 = 4 Mol	+ 10·25	+ 104·2	

Bei Anwendung der oben kurz skizzierten Untersuchungsmethode gelang es nun auch, den unregelmässigen Verlauf der Kurve, welche die spezifische Drehung der Äpfelsäure in diesem Falle zeigt, aufzuklären.

Zugleich ergab sich bei dieser Untersuchung eine Fülle von optisch interessanten Tatsachen. Wenn es bisher auch noch nicht gelungen ist, die untersuchten Systeme quantitativ zu behandeln, so gab doch die Untersuchung Einblick in die Bildung und Aufspaltung dieser eigentümlichen Komplexverbindungen, wie sie wohl auf keinem andern Wege zu erhalten ist.

Die Untersuchung[1]) erstreckte sich im wesentlichen auf die verschiedenen Molekularkombinationen der Äpfelsäure mit neutralem Natriummolybdat und -wolframat, ferner wurde noch das Ammoniummolybdänylmalat studiert.

Es wurde also das Drehungsvermögen der folgenden Lösungen in seiner Abhängigkeit von Konzentrations- und Temperaturänderungen in der gleichen Weise, wie bei der Weinsäure beschrieben, untersucht:

[1]) Über die Untersuchungsmethode vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3877 (1905).

1. 1 $C_4H_6O_5 + {}^1/_2 (NH_4)_2MoO_4$
2. 1 „ $+ {}^1/_2 Na_2MoO_4$
3. 1 „ + 1 „
4. 1 „ + 1·5 „
5. 1 „ + 2 „
6. 1 „ + 4 „
7. 1 „ $+ 1 Na_2MoO_5 + MoO_3$
8. 1 „ $+ {}^1/_2 Na_2WO_4$
9. 1 „ + 1 „
10. 1 „ + 1·5 „
11. 1 „ + 2 „

Ammoniummolybdänylbimalat, $MoO_2(C_4H_4O_5NH_4)_2$.

Über das Verhalten dieser Verbindung, welche bei der Einwirkung von Molybdänsäure auf Ammoniumbimalat entsteht, wurde bereits kurz Mitteilung gemacht[1]). An diesem Salz wurde zum ersten Male das Phänomen eines Maximalpunktes der Drehung bei höherer Temperatur beobachtet (vgl. auch die dort beschriebene Versuchsanordnung).

Tabelle 1.

Ammoniummolybdänylbimalat.

t	d	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
		1-norm. $p = 12{\cdot}107\ C_4H_6O_5$.		
10°	1·10784	— 12·26	— 91·0	— 122·0
20	1·10518	12·60	93·7	125·7
30	1·10185	12·87	96·0	128·7
35	1·09986	12·92	96·6	129·5 Max.
40	1·09760	12·88	96·5	129·3
50	1·09294	12·81	96·3	129·1
60	1·08774	12·69	95·9	128·6
70	1·08188	12·42	94·3	126·5
80	1·07522	12·08	92·3	123·8
90	1·06789	11·70	90·0	120·7
95	1·06365	11·48	88·7	118·9
		½-norm. $p = 6{\cdot}367$.		
10°	1·05331	— 6·10	— 90·6	— 121·4
20	1·05080	6·27	93·3	125·1
30	1·04767	6·40	95·5	128·0
35	1·04579	6·42	96·0	128·7 Max.
40	1·04366	6·40	95·9	128·2
50	1·03928	6·36	95·7	128·2
60	1·03440	6·23	94·1	126·2
70	1·02889	6·07	92·2	123·6

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 84 (1904).

t	d	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	
80	1·02263	5·87	89·7	120·3	
90	1·01585	5·65	86·9	116·5	
95	1·01199	5·55	85·7	114·8	
		$^1/_4$-norm. $p = 3{\cdot}270$.			
10°	1·02543	— 3·02	— 89·7	— 120·2	
20	1·02312	3·10	92·2	123·7	
30	1·02024	3·13	93·4	125·2	
35	1·01851	3·14	93·8	125·8	Max.
40	1·01655	3·13	93·7	125·6	
50	1·01252	3·07	92·3	123·7	
60	1·00804	2·98	90·0	120·6	
70	1·00296	2·85	86·5	115·9	
80	0·99721	2·68	81·8	109·6	
90	0·99087	2·49	76·5	102·5	
95	0·98733	2·41	74·3	99·6	
		$^1/_8$-norm. $p = 1{\cdot}658$.			
10°	1·01118	— 1·37	— 81·3	— 109·1	
20	1·00912	1·40	83·3	111·9	
30	1·00654	1·41	84·1	112·7	
35	1·00499	1·42	84·8	113·7	Max.
40	1·00324	1·41	84·3	113·1	
50	0·99962	1·35	81·0	108·7	
60	0·99559	1·28	77·1	103·4	
70	0·99105	1·18	71·4	95·8	
80	0·98589	1·05	63·9	85·7	
90	0·98022	0·92	56·3	75·5	
95	0·97711	0·87	53·4	70·6	
		$^1/_{16}$-norm. $p = 0{\cdot}835$.			
10°	1·00353	— 0·65	— 77·2	— 103·5	
20	1·00159	0·67	79·7	106·9	
30	0·99916	0·68	81·1	108·7	
35	0·99770	0·69	82·4	110·5	Max.
40	0·99605	0·68	81·3	109·1	
50	0·99261	0·64	76·8	103·0	
60	0·98883	0·58	69·9	93·7	
70	0·98456	0·50	60·5	81·1	
80	0·97971	0·41	49·8	66·8	
90	0·97437	0·32	39·1	52·5	
95	0·97147	0·28	34·4	45·0	

Für das Auftreten eines Maximums bei 35° glauben wir jetzt folgende Erklärung geben zu können.

Bei gewöhnlicher Temperatur sinkt die spezifische Drehung dieses Salzes infolge der Verdünnung nicht sehr beträchtlich, was auf eine

verhältnismässige Stabilität des Komplexes schliessen lässt. Die starke Linksdrehung wird durch das Molybdänäpfelsäureion hervorgebracht; mit Erhöhung der Temperatur tritt eine Steigerung der Dissociation, also Erhöhung der Konzentration der optisch-aktiven Ionen ein, und infolgedessen wird die Linksdrehung — wie bei der Äpfelsäure — verstärkt. Bei weiter zunehmender Temperatur findet merklicher hydrolytischer Zerfall des Komplexes in Molybdänsäure und Bimalat statt; sobald die beiden in diesem Fall optisch entgegengesetzten Wirkungen — Dissociation und Hydrolyse — sich ausgleichen, muss ein Maximalpunkt auftreten. Diese Erklärung erhält eine Stütze durch die Tatsache, dass der Maximalpunkt mit steigender Verdünnung tiefer liegt. Die aus den Tabellen zu ersehene Konstanz bei 35° ist nur scheinbar, wenn man die dem Maximum voraufgehenden und nachfolgenden Werte betrachtet und ihre Differenzen mit dem Maximalwerte in den verschiedenen Verdünnungen einander gegenüberstellt, so findet man, dass der Unterschied bei der Anfangstemperatur und der Temperatur des Maximums immer geringer wird, während bei höherer Temperatur ein relativ stärkerer Rückgang hervortritt.

Natriummolybdänylbimalat, $MoO_2(C_4H_4O_5Na)_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung in Lösung wurden zwei Mole $C_4H_6O_5$ und ein Mol Na_2MoO_4 entsprechend dem ersten Maximalpunkt der Linksdrehung bei Gernez in Wasser gelöst. — Diese der vorigen analoge Verbindung zeigt auch analoge Werte und analoge Erscheinungen.

Tabelle 2.

Natriummolybdänylbimalat.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
		1-norm. $p = 11{\cdot}792$ $C_4H_6O_5$.		
10°	1·13707	— 12·21	— 90·6	— 121·4
20	1·13411	12·61	93·8	125·8
30	1·13041	12·86	96·0	128·7
40	1·12567	12·98	97·3	130·4
50	1·12053	13·04	98·2	131·6 Max.
60	1·11471	12·96	98·1	131·5
70	1·10822	12·83	97·7	130·9
80	1·10087	12·64	96·9	129·9
90	1·09278	12·33	95·2	127·6
95	1·08806	12·11	93·9	125·9
		$^1/_2$-norm. $p = 6{\cdot}275$.		
10°	1·06846	— 6·02	— 89·3	— 119·8
20	1·06568	6·16	91·7	122·9

t	d	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
30	1·06221	6·23	93·0	124·7
40	1·05773	6·26	93·8	125·8
50	1·05288	6·28	94·6	126·8 Max.
60	1·04748	6·16	93·2	125·0
70	1·04140	6·04	92·0	123·3
80	1·03449	5·84	89·5	120·0
90	1·02690	5·56	85·8	115·1
95	1·02294	5·37	83·2	111·6
		$^1/_4$-norm. $p = 3·241$.		
10°	1·03433	— 2·87	— 85·2	— 114·2
20	1·03162	2·90	86·3	115·7
30	1·02824	2·91	86·9	116·5
40	1·02405	2·91	87·3	117·1
50	1·01930	2·91	87·6	117·6 Max.
60	1·01402	2·86	85·4	114·4
70	1·00804	2·71	82·5	110·6
80	1·00123	2·57	78·8	105·6
90	0·99378	2·38	73·5	98·6
95	0·98970	2·24	69·5	93·1

Auch hier ist die Konstanz des Maximums bei 50° nur eine scheinbare: schon bei der dritten Lösung war es nicht direkt sichtbar, sondern das Gesichtsfeld blieb mit Erhöhung der Temperatur eine Zeitlang unverändert; erst bei höhern Temperaturen trat der Streifen wieder hervor. Infolge der Konzentrationsänderung mit steigender Temperatur ergibt sich für die spezifische Drehung selbstverständlich dennoch ein Maximalpunkt bei 50°. Gernez[1]) beobachtete bei diesem Salz in einer Konzentration $c = 9·4$ und $t = 17°$ eine spezifische Drehung von $-92·1°$, also genau so gross wie ein zu interpolierender Wert in obiger Tabelle.

Natriummolybdänylmalat,

$$1\, C_4H_6O_5 + 1\, Na_2MoO_4 = COOMoO_2ONa.CHOH.CH_2.COONa + H_2O.$$

Das vorliegende Molybdänylmalat ist ein Komplex von sehr ausgeprägter Stabilität, wie aus der Tabelle 3 deutlich ersichtlich ist.

Tabelle 3.

Natriummolybdänylmalat.

1-norm. $p = 11·020\ C_4H_6O_5$.

15°	1·21672	+ 19·12	+ 141·9	+ 190·2
30	1·21009	17·87	133·3	178·7
45	1·20224	16·25	122·0	163·6

[1]) Compt. rend. **109**, 769.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
60	1·19307	14·39	108·9	146·0
75	1·18286	12·30	93·9	125·9
90	1·17143	9·95	76·7	102·8
		$^1/_2$-norm. $p = 6·046$.		
15°	1·10891	+ 9·50	+ 141·0	+ 189·0
30	1·10232	8·87	132·4	177·5
45	1·09489	8·06	121·2	162·4
60	1·08620	7·13	108·0	144·8
75	1·07649	6·08	92·9	124·6
90	1·06613	4·89	75·5	101·2
		$^1/_4$-norm. $p = 3·175$.		
15°	1·05587	+ 4·73	+ 140·4	+ 188·2
30	1·05022	4·42	131·9	176·8
45	1·04358	4·02	120·7	162·0
60	1·03579	3·55	107·4	144·0
75	1·02643	3·01	91·9	123·2
90	1·01585	2·41	74·4	99·7
		$^1/_8$-norm. $p = 1·633$.		
15°	1·02653	+ 2·35	+ 139·5	+ 187·0
30	1·02082	2·19	130·7	175·3
45	1·01412	1·99	119·6	160·3
60	1·00631	1·75	106·0	142·1
75	0·99759	1·49	91·0	122·0
90	0·98778	1·19	73·4	98·4
		$^1/_{16}$-norm. $p = 0·827$.		
15°	1·01297	+ 1·16	+ 137·7	+ 184·6
30	1·00736	1·08	128·9	172·9
45	1·00077	0·98	117·8	157·9
60	0·99308	0·86	104·1	139·6
75	0·98450	0·73	89·2	119·6
90	0·97495	0·58	71·5	95·9
		$^1/_{32}$-norm. $p = 0·416$.		
15	1·00635	+ 0·57	+ 135·4	+ 181·4
30	1·00082	0·53	126·6	169·7
45	1·99432	0·48	115·4	154·7
60	0·98673	0·42	101·7	136·3
75	0·97827	0·36	86·0	115·2
90	0·96884	0·28	68·9	92·6

Dass wir es hier mit einem komplexen Salz zu tun haben, beweist die starke Rechtsdrehung $[M]_D = + 190$, die noch in starker Verdünnung 181 beträgt, während die neutralen Malate in verdünnten Lö-

sungen sämtlich den Mittelwert —15 als Molekulardrehung zeigen Obwohl der vorliegende Komplex nun bei gewöhnlicher Temperatur von der Konzentration fast ganz unabhängig ist, wirkt höhere Temperatur dennoch ziemlich stark drehungsvermindernd auf ihn ein. Schon in der Normallösung sinkt die Drehung in dem Intervall von 15—90° fast auf die Hälfte; jedoch bleibt die Abnahme in allen Konzentrationen nahezu konstant. Wegen dieser Konstanz der Werte auch bei hoher Temperatur:

$t = 90°$		$[M]_D$
$^1/_1$-norm. Lösung	=	+ 102·08
$^1/_2$- „ „	=	101·2
$^1/_4$- „ „	=	99·7
$^1/_8$- „ „	=	98·4
$^1/_{16}$- „ „	=	95·9
$^1/_{32}$- „ „	=	92·6

erscheint das Bestehen des Komplexes ohne Aufspaltung sehr wahrscheinlich.

$$1\,C_4H_6O_5 + 1{\cdot}5\,Na_2MoO_4.$$

Auf Zusatz von mehr als 1 Mol Na_2MoO_4 zu 1 Mol Äpfelsäure sinkt nach Gernez[1]) die Rechtsdrehung ziemlich stark, ist bei 1·5 Mol schon in Linksdrehung übergegangen, und diese erreicht wiederum ihr Maximum bei 1·75 Mol Na_2MoO_4. Da bei Hinzufügung anderer neutraler Molybdate ebenfalls bei ungefähr 1·5 Mol das Maximum der Linksdrehung erreicht ist, so erschien die Existenz von Komplexen in dem Verhältnis:

1 Säure : 1·5 Salz

in konzentrierter Lösung möglich, wenn auch nicht durchaus notwendig. Wie die Untersuchung einer molekularnormalen Lösung dieser Zusammensetzung ergab, ist ein solcher Komplex jedoch sehr wenig stabil.

Tabelle 4.

$1\,C_4H_6O_5 + 1{\cdot}5\,Na_2MoO_4$.

1-norm. $p = 10{\cdot}345\ C_4H_6O_5$.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$
10	1·29611	— 2·75	— 20·4
20	1·29231	2·82	21·0 Max.
30	1·28775	2·64	19·7
40	1·28243	2·26	16·9
50	1·27625	1·76	13·3
60	1·26912	1·14	8·6
70	1·26095	0·57	4·3

[1]) Compt. rend. **109**, **769**.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$
80	1·25164	0·09	0·7
82	1·24967	0	0 U
90	1·24119	+ 0·39	+ 3·0
95	1·23549	0·63	4·9

Das Verhalten der normalen Lösung zeigt ein von den bisherigen Verhältnissen völlig abweichendes Bild.

Nach dem Auftreten eines schwachen Maximums bei 20° sinkt die Linksdrehung mit höherer Temperatur stetig, geht bei 82° in Inaktivität und sodann in Rechtsdrehung über.

$^1/_2$-norm. $p = 5·843$.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$
10	1·14727	− 0·19	− 2·8
14	1·14601	0	0 U_1
20	1·14399	+ 0·26	+ 3·9
30	1·14009	0·71	10·6
40	1·13540	1·12	16·8
50	1·13007	1·46	22·0
60	1·12391	1·65	25·0
70	1·11679	1·73	26·4
80	1·10875	1·73	26·6 Max.
90	1·09973	1·56	24·2
95	1·09481	1·44	22·4

In $^1/_2$-norm. Lösung tritt bei 10° noch schwache Linksdrehung auf, die aber schon bei 14° zur Inaktivität wird. Es folgt steigende Rechtsdrehung, die ein Maximum bei 80° erreicht und dann wieder abnimmt. Der Komplex 1 : 1·5 ist demnach schon in der zweiten Lösung gespalten; wie die Rechtsdrehung andeutet, scheint er mit Erhöhung der Temperatur und steigender Verdünnung mehr und mehr in das Salz 1 : 1 und unwirksames Natriummolybdat überzugehen. Da das 1 : 1-Salz bei höherer Temperatur stetige Abnahme zeigt, erklärt sich hier das Maximum bei 80°.

$^1/_4$-norm. $p = 3·123$.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$
10	1·07339	+ 1·56	+ 46·3
20	1·07045	1·81	53·9
30	1·06708	1·98	59·1
40	1·06296	2·08	62·3 Max.
50	1·05818	2·05	61·7
60	1·05266	1·87	56·6
70	1·04634	1·61	49·0
80	1·03914	1·37	42·0
90	1·03006	1·21	37·4
95	1·02566	1·15	35·7

In $^1/_4$-norm. Lösung ist die Linksdrehung verschwunden, und die Rechtsdrehung schon beträchtlich geworden; das in der vorigen Lösung bei 80° auftretende Maximum liegt hier bei 40°.

$^1/_8$-norm. $p = 1.618$.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$
10	1·03598	+ 1·72	+ 102·1
20	1·03328	1·73	103·0 Max.
30	1·03004	1·65	98·5
40	1·02626	1·53	91·7
50	1·02187	1·38	83·1
60	1·01681	1·22	73·8
70	1·01101	1·08	65·7
80	1·00239	0·95	58·2
90	0·99697	0·82	50·6
95	0·99292	0·76	47·1

Noch weiter zurückgegangen ist es in der $^1/_8$-norm. Lösung, wo es bei 20° auftritt; hier liegt bereits starke Rechtsdrehung vor, die, wie beim 1 : 1-Komplex, mit der Temperatur bis auf die Hälfte des Anfangswertes sinkt.

$^1/_{16}$-norm. $p = 0.823$.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$
10	1·01783	+ 1·10	+ 130·6
20	1·01527	1·04	123·8
30	1·01220	0·96	114·6
40	1·00862	0·86	103·4
50	1·00446	0·77	92·6
60	0·99960	0·69	83·4
70	0·99409	0·63	76·7
80	0·98782	0·58	71·0
90	0·98078	0·53	65·3
95	0·97694	0·51	63·1

$^1/_{32}$-norm. $p = 0.415$.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$
10	1·00881	+ 0·56	+ 133·0
20	1·00663	0·50	119·1
30	1·00336	0·43	102·7
40	0·99989	0·37	88·7
50	0·99586	0·32	77·0
60	0·99114	0·28	67·7
70	0·98581	0·25	60·8
80	0·97974	0·22	53·8
90	0·97292	0·22	54·2
95	0·96920	0·23	56·9

In $^1/_{16}$- und $^1/_{32}$-norm. Lösung gehen die Komplexe 1 : 1 und 1 : 1·5 in den spezifischen Drehungen fast parallel, wie die Gegenüberstellung der Werte von $[\alpha]_D$ in den entsprechenden Konzentrationen zeigt.

	1 : 1	1 : 1·5	t
$^1/_{16}$-norm.	+ 137·7	+ 130·6	10°
	71·5	65·3	90°
$^1/_{32}$-norm.	+ 135·4	+ 133·0	10°
	68·9	54·2	90°

Es liegt hier also vollkommene Spaltung des Komplexes in 1 : 1-Salz vor. Die kleinen Differenzen zwischen den beiden Salzen in obiger Zusammenstellung sind wahrscheinlich in der Zurückdrängung der Dissociation durch das überschüssige Molybdat begründet.

Übergang der einen Drehungsrichtung in die entgegengesetzte bei steigender Erwärmung, wo ein Temperaturpunkt der Inaktivität passiert werden muss, zeigte sich im Laufe der folgenden Untersuchung noch manchmal.

Nach Landolt[1]) ist ein solcher Inaktivitätspunkt bei steigender Temperatur erst an nachstehenden vier Substanzen gefunden worden:

Invertzucker	in Wasser
Asparaginsäure	„ „
Weinsäure	„ „
Äpfelsäure	„ „

$$1\, C_4H_6O_5 + 2\, Na_2MoO_4.$$

Bei dieser Zusammensetzung beobachtete Gernez[2]) in einer Konzentration von $c = 9{\cdot}4$ an Äpfelsäure für $[\alpha]_D^{17}$ den Wert $-5{\cdot}1$; aus der Tabelle 5 ist ein ähnlicher Wert ersichtlich. — Auch hier zeigte die systematische Untersuchung, dass sicherlich keine bestimmte Verbindung $1\, C_4H_6O_5 + Na_2MoO_4$ besteht, die einen auch nur einigermassen stabilen Charakter trägt, sondern dass schon bei gewöhnlicher Temperatur in den verschiedenen Konzentrationen ganz ausserordentlich differierende Werte für die spezifische Drehung gefunden wurden, die schliesslich wie bei der Lösung 1 Mol Säure : 1·5 Mol Salz die Aufspaltung des in konzentrierter Lösung teilweise existierenden Komplexes 1 : 2-Salz deutlich erkennen lassen. Natürlich geht die Abspaltung schrittweise vor sich, so dass in der Lösung mehrere Verbindungen anzunehmen sind, worauf bei der Besprechung der einzelnen Tabellen aufmerksam gemacht werden wird.

---

[1]) Optisches Drehungsvermögen S. 186.

[2]) Loc. cit.

Tabelle 5.

$1\,C_4H_6O_5 + 2\,Na_2MoO_4$.

$^3/_4$-norm. $p = 7{\cdot}744$.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$	
10	1·29885	+ 0·08	+ 0·8	U_1
11	1·29861	0	0	
20	1·29545	— 0·59	— 5·9	
30	1·29137	1·10	10·9	
40	1·28661	1·30	13·0	
50	1·28108	1·31	13·1	Max.
60	1·27471	— 1·14	—11·5	
70	1·26740	0·82	8·3	
80	1·25907	0·40	4·1	U_2
90	1·24972	0	0	
95	1·24462	+ 0·19	+ 2·0	

Die $^3/_4$-norm. Lösung zeigte folgendes Verhalten.

Bei 10° tritt schwache Rechtsdrehung auf, die schon bei 11° in Inaktivität übergeht; hierauf beginnt Linksdrehung bis zum Maximalpunkte bei 50°, dann folgt Abnahme derselben und Auftreten eines zweiten Inaktivitätspunktes bei 90°, endlich Rechtsdrehung, wie es auch bei der Lösung 1 : 1·5 konstatiert wurde; dort war die Rechtsdrehung bei hohen Temperaturen jedoch stärker, weil weniger die Dissociation zurückdrängendes Molybdat vorhanden war. Die schwache Rechtsdrehung im Anfange (bei 10°) erklärt sich aus der Anwesenheit geringer Mengen einer rechtsdrehenden Verbindung $C_4H_6O_5 + xNa_2MoO_4$, wo x wahrscheinlich > 2 ist; denn bei Zusatz von mehr als 2 Molen Molybdat tritt nach Gernez wieder Rechtsdrehung ein, wobei ein Maximum praktisch bisher noch nicht erreicht wurde.

$^3/_8$-norm. $p = 4{\cdot}376$.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$	
10	1·14923	— 0·30	— 5·9	
20	1·14624	0·33	6·5	$Max._1$
30	1·14262	0	0	U_1
40	1·13841	+ 0·23	+ 4·6	
50	1·13353	0·44	8·8	
60	1·12791	0·65	13·1	
70	1·12146	0·86	17·4	
80	1·11411	1·05	21·4	
90	1·10586	1·17	24·1	$Max._2$
95	1·10137	1·11	22·9	

Hier zeigt sich, ähnlich wie beim Salz 1 : 1·5, zuerst Linksdrehung, dann Rechtsdrehung mit einem Maximum bei 90°.

$^3/_{16}$-norm. $p = 2{\cdot}340$.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$
10	1·07441	+ 0·54	+ 21·4
20	1·07171	0·75	29·8
30	1·06847	1·02	40·6
40	1·06469	1·16	46·3
50	1·06030	1·24	49·7 Max.
60	1·05524	1·19	47·9
70	1·04943	1·12	45·4
80	1·04282	1·03	42·0
90	1·03539	0·92	37·8
95	1·03134	0·85	35·0

$^3/_{32}$-norm. $d = 1{\cdot}212$.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$
10	1·03702	+ 0·84	+ 66·8
20	1·03451	0·99	78·9
30	1·03149	1·00	80·0 Max.
40	1·02796	0·97	77·8
50	1·02390	0·87	70·1
60	1·01921	0·77	62·3
70	1·01383	0·69	56·1
80	1·00771	0·62	50·8
90	1·00083	0·58	47·8
95	0·99712	0·56	46·3

Die Rechtsdrehung im Anfang wächst; das Maximum liegt tiefer, bei 50, bzw. 30°. Es kommt mehr und mehr der Komplex 1 : 1 in den Drehungswerten zum Vorschein.

$^3/_{64}$-norm. $p = 0{\cdot}617$.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$
10	1·01838	+ 0·84	+ 133·6
20	1·01598	0·80	127·6
30	1·01310	0·72	115·1
40	1·00974	0·62	99·5
50	1·00583	0·55	88·6
60	1·00131	0·49	79·3
70	0·99615	0·44	71·6
80	0·99027	0·40	65·4
90	0·98386	0·37	60·9
95	0·98027	0·36	59·5

$^3/_{128}$-norm. $p = 0{\cdot}311$.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$
10	1·00914	+ 0·46	+ 146·4
20	1·00682	0·44	140·3
30	1·00402	0·40	127·9
40	1·00057	0·35	112·3
50	0·99701	0·31	99·8
60	0·99266	0·27	87·3

t	d	α_D	$[\alpha]_D$
70	0·98768	0·23	74·8
80	0·98198	0·20	65·4
90	0·97561	0·18	59·2
95	0·97213	0·18	59·5

Die spezifischen Drehungen gehen wieder parallel den Werten des Salzes 1 : 1. Eine direkte Gegenüberstellung kann hier allerdings nicht erfolgen, weil die Konzentrationen bei dem zuletzt behandelten Salz andere sind als bei dem Salz 1 : 1 (statt $^1/_1$—$^1/_{28}$-norm. hier $^3/_4$ — $^3/_{128}$-norm.).

$$1\,C_4H_6O_5 + 4\,Na_2MoO_4.$$

Weil sich in dieser Zusammensetzung die für eine Normallösung erforderlichen grossen Mengen Na_2MoO_4 nicht lösten oder sehr bald wieder auskristallisierten, begannen hier die Beobachtungen mit der $^1/_2$-norm. Lösung. Gernez beobachtete bei dieser Verbindung starke Rechtsdrehung; dasselbe lassen die folgenden Tabellen mit den jeweiligen Temperatur- und Konzentrationseinflüssen ersehen.

Tabelle 6.

$1\,C_4H_6O_5 + 4\,Na_2MoO_4$.

$^1/_2$-norm. $p = 4·897$.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$
10	1·36892	+ 5·53	+ 82·5
20	1·36538	4·38	65·5
30	1·36123	3·50	52·5
40	1·35632	2·72	41·0
50	1·35074	2·01	30·4
60	1·34437	1·39	21·1
70	1·33695	1·06	16·2
80	1·32807	0·84	12·9
90	1·31830	0·67	10·4
95	1·31306	0·60	9·3

Die anfänglich starke Rechtsdrehung $[\alpha]_D = 82·5$ geht mit Erhöhung der Temperatur bis auf 9·3, also bis auf $^1/_9$ zurück; der Komplex 1 : 4, der wahrscheinlich als eine lockere Additionsverbindung des Salzes 1 : 1 mit Na_2MoO_4 sich gebildet hatte, wird alsbald gespalten.

$^1/_4$-norm. $p = 2·831$.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$	
10	1·18411	+ 1·26	+ 37·6	
20	1·18099	0·93	27·8	
30	1·17725	0·66	19·8	
40	1·17290	0·48	14·5	
50	1·16783	0·40	12·1	Min.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$
60	1·16198	0·42	12·8
70	1·15527	0·47	14·4
80	1·14763	0·53	16·3
90	1·13905	0·59	18·3
95	1·13417	0·63	19·6

Die Rechtsdrehung ist auf $[\alpha]_D^{10} = 37·6$ zurückgegangen und fällt weiter mit steigender Temperatur, erreicht aber nicht mehr die Tiefe der ersten Konzentration, sondern fällt bis zu einem Minimum bei 50° und beginnt dann wieder zu steigen. — Wahrscheinlich beginnt die Abspaltung von Natriummolybdat in höherer Temperatur leicht, und es macht sich vorübergehend der Einfluss der linksstehenden Additionsverbindungen geltend. In den weitern Verbindungen tritt aber besonders bei höherer Temperatur die Ähnlichkeit mit dem 1:1-Salz klar zutage, das Auftreten von Drehungsminima und -maxima war hier zu erwarten und fand sich auch bestätigt.

$^1/_8$-norm. $p = 1·535.$

t	d	α_D	$[\alpha]_D$	
10	1·09189	+ 0·43	+ 25·7	
20	1·08904	0·35	20·9	
30	1·08562	0·32	19·2	Min.
40	1·08161	0·33	19·9	
50	0·07697	0·41	24·8	
60	1·07162	0·51	31·0	
70	1·06549	0·57	34·9	
80	1·05850	0·59	36·3	
90	1·05066	0·61	37·8	
95	1·04638	0·62	38·6	

Rechtsdrehung weiter vermindert, Minimum von 50 auf 30° gesunken, sodann stärkere Zunahme der Rechtsdrehung als in der vorigen Tabelle.

$^1/_{16}$-norm. $p = 0·801.$

t	d	α_D	$[\alpha]_D$	
10	1·04584	+ 0·33	+ 39·4	
20	1·04319	0·33	39·5	
30	1·04001	0·37	43·9	
40	1·03628	0·45	54·2	
50	1·03197	0·49	59·3	Max.
60	1·02700	0·46	55·9	
70	1·02131	0·44	53·8	
80	1·01481	0·42	51·7	
90	1·00752	0·39	48·3	
95	1·00354	0·38	47·3	

In der vorliegenden Tabelle war das Minimum der Rechtsdrehung bei tiefer Temperatur (10⁰) erwirkt worden. Von jetzt an steigt die Drehung in diesen Gebieten mit zunehmender Verdünnung. Das in den beiden vorangehenden Tabellen auftretende Minimum der Drehung bei höherer Temperatur verschwindet jetzt, die Rechtsdrehung nimmt stetig zu, erreicht bei 50⁰ infolge überwiegender Bildung des 1:1-Salzes ein Maximum und beginnt dann wieder analog diesem zu fallen.

$^1/_{32}$-norm. $p = 0{\cdot}110$.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$	
10	1·02283	+ 0·31	+ 74·0	
20	1·02036	0·34	81·4	
30	1·01740	0·36	86·4	Max.
40	1·01392	0·35	84·3	
50	1·00989	0·33	79·8	
60	1·00526	0·31	75·3	
70	0·99995	0·29	70·8	
80	0·99389	0·26	63·9	
90	0·98710	0·22	54·4	
95	0·98339	0·19	47·2	

$^1/_{64}$-norm. $p = 0{\cdot}207$.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$
10	1·01131	+ 0·30	+ 143·3
20	1·00898	0·29	138·8
30	1·00618	0·27	129·6
40	1·00290	0·23	110·8
50	0·99911	0·19	91·8
60	0·99474	0·16	78·7
70	0·98973	0·14	68·3
80	0·98401	0·12	58·9
90	0·97760	0·10	49·4
95	0·97418	0·09	44·6

In $^1/_{32}$-norm. Lösung liegt das Minimum bei 30⁰, in $^1/_{64}$-norm. Lösung ist es bereits verschwunden. In letzter Tabelle ist wieder vollständiger Parallelismus mit 1 : 1-Salz zu verzeichnen. Auf eine besonders merkwürdige Erscheinung sei hier noch aufmerksam gemacht, dass nämlich die abgelesenen Winkel in den drei letzten Konzentrationen ungefähr gleiche Grösse haben.

Bei 10⁰ in:

$^1/_{16}$-norm. Lösung $\alpha_D = 0{\cdot}33$
$^1/_{32}$ „ „ $\alpha_D = 0{\cdot}31$
$^1/_{64}$ „ „ $\alpha_D = 0{\cdot}30$

Der Übergang der in konzentrierter Lösung wohl vorhandenen Additionsprodukte von $Na_2(MoO_3)C_4H_4O_5$ mit x Mol Na_2MoO_4 in das erst-

genannte Salz unter Abspaltung des überschüssigen anorganischen Salzes zeigt in klarer Weise Fig. 1, welche die Drehungskurven der gemischten Lösungen von:

$$1\,C_4H_6O_5 + 1\,Na_2MoO_4$$
$$1 \quad " \quad + 1{\cdot}5 \quad "$$
$$1 \quad " \quad + 2 \quad "$$
$$1 \quad " \quad + 4 \quad "$$

vergleichend nebeneinander stellt; während die vier Kurven in ihrem Lauf anfangs sehr voneinander abweichen, nähern sie sich bei weiterer Verdünnung immer mehr, und in der $^1/_{32}$-norm. Lösung zeigen alle ungefähr gleiche Drehung an.

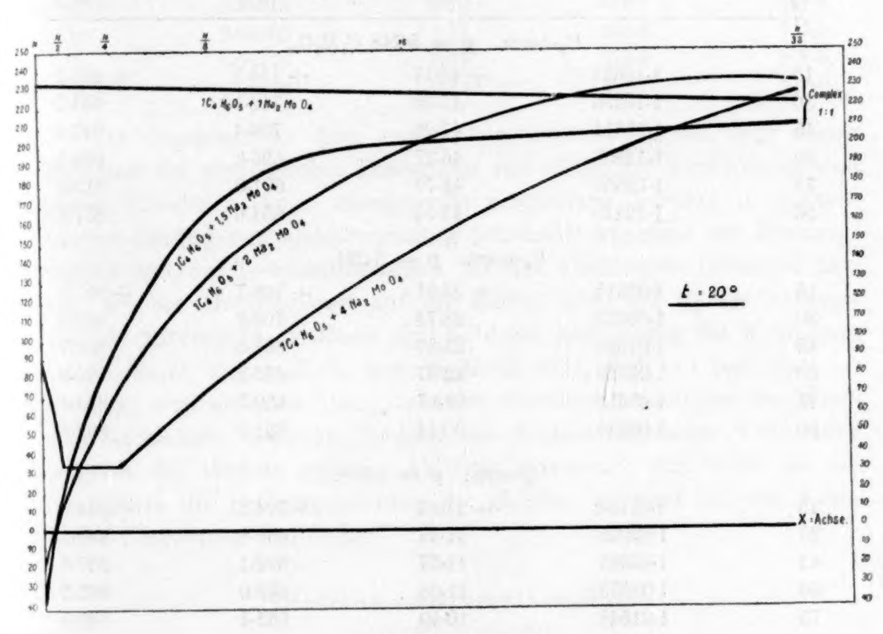


Fig. 1.

Dimolybdänylmalat,

$$\begin{array}{l} COOMoO_2.ONa \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOMoO_2.ONa \end{array}$$

Während man durch Zusatz steigender Mengen von Ammoniumparamolybdat — $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ — zu Äpfelsäure in Lösung Dimolybdänylmalat darstellen kann, wie die Werte der spezifischen Drehung

bei Gernez[1]) zeigen, gelingt dieses nicht beim Natriummolybdat. Ähnlich, wie beim Dimolybdänyltartrat, kann man jedoch auch hier auf einem Umwege zum Ziele gelangen, indem man wieder 1 Mol Na_2MoO_4 mit 1 Mol MoO_3 kocht und $C_4H_6O_5$ hinzufügt. In einer auf diese Weise dargestellten Lösung beobachtete Itzig[2]) bei $C = 4{\cdot}16$ eine spezifische Drehung $[\alpha]_D^{17} = +743^0$; der Wert ist jedoch wohl etwas zu hoch, wie die aus wiederholten Versuchen hervorgegangene Tabelle 7 zeigt.

Tabelle 7.

Dimolybdänylmalat.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
		$^1/_2$-norm. $p = 5{\cdot}748$ $C_4H_6O_5$.		
15	1·16638	+ 48·17	+ 714·9	+ 958·5
30	1·16393	47·88	712·1	954·7
45	1·15811	47·26	706·4	947·0
60	1·14953	46·27	696·8	934·1
75	1·13850	44·79	681·0	913·0
90	1·12470	42·53	654·6	877·6
		$^1/_4$-norm. $p = 3{\cdot}094$.		
15	1·08315	+ 23·91	+ 709·7	+ 951·5
30	1·08078	23·74	706·2	946·8
45	1·07515	23·39	699·5	937·7
60	1·06684	22·67	683·2	915·9
75	1·05616	21·67	659·7	884·4
90	1·04279	20·14	621·0	832·5
		$^1/_8$-norm. $p = 1{\cdot}608$.		
15	1·04154	+ 11·87	+ 704·8	+ 944·8
30	1·03925	11·76	699·8	938·1
45	1·03381	11·57	692·1	927·8
60	1·02579	11·08	668·0	895·5
75	1·01548	10·40	633·4	849·0
90	1·00258	9·26	571·2	765·7
		$^1/_{16}$-norm. $p = 0{\cdot}821$.		
15	1·02075	+ 5·87	+ 697·3	+ 934·6
30	1·01851	5·78	688·1	922·3
45	1·01325	5·63	673·7	903·0
60	1·00550	5·32	641·5	859·8
75	0·99553	4·76	579·8	777·0
90	0·98307	4·00	493·4	661·2

[1]) Compt. rend. **109, 151.**

[2]) Ber. d. d. chem. Ges **34, 2394** (1901).

t	d	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
		$^1/_{32}$-norm. $p = 0.414$.		
15	1·01035	+ 2·89	+ 686·8	+ 920·4
30	1·00821	2·83	673·9	903·2
45	1·00312	2·73	653·4	875·7
60	0·99562	2·46	593·2	795·1
75	0·98598	2·06	501·6	672·3
90	0·97389	1·50	369·8	495·6
		$^1/_{64}$-norm. $p = 0.208$.		
15	1·00515	+ 1·42	+ 675·4	+ 904·9
30	1·00307	1·38	657·7	881·2
45	0·99813	1·29	617·8	827·8
60	0·99085	1·11	535·5	717·5
75	0·98149	0·78	379·9	509·0
90	0·96979	0·33	162·7	218·0

Im Gegensatz zu dem analog konstituierten Tartrat zeigt dieser Komplex bei gewöhnlicher Temperatur mit steigender Verdünnung eine grosse Stabilität. Auch zunehmende Erwärmung bewirkt in konzentrierter Lösung nur verhältnismässig schwache Abnahme der Drehung; stärker tritt der Temperatureinfluss bei den verdünnten Lösungen hervor, wo der Drehungswert auf die Hälfte, bzw. auf $^1/_4$ der Anfangsrotation zurückgeht; es findet dort teilweise Aufspaltung des Komplexes in Na_2MoO_4 und $C_4H_6O_5$, bzw. in $MoO_2(OH)_2$ und 1 : 1 Salz statt. — Es zeigt sich also, wie Itzig bemerkt, übereinstimmend bei der Wein- und Äpfelsäure, dass die Bildung der höchstmolekularen Verbindung zugleich die stärkste optische Aktivität hervorruft; nur bleibt bei der Weinsäure die Drehungsrichtung die gleiche, während bei der Äpfelsäure Umkehrung stattfindet:

Natriumwolframylbimalat,

```
COONa       NaOOC
  |             |
CH(OH)     (HO)HC
  |             |
 CH2          H2C
  |             |
COO — WO2 — OOC
```

Im allgemeinen zeigen die Wolframate etwas andere Verhältnisse als die Molybdänmalate. Dies gilt namentlich von den Verbindungen, wo mehr als 1 Mol Wolframat zu 1 Mol $C_4H_6O_5$ tritt; sie gehen nicht mehr so deutlich in den Komplex 1 : 1 über, wie es bei den Molybdaten der Fall war. Ob dies in dem Lösungsmittel selbst oder in dem stabilern Charakter der Wolframate als solcher begründet ist, mag un-

erörtert bleiben. Jedenfalls ist die mit den gleich konstituierten Molybdaten analoge Tendenz auch hier nicht zu verkennen.

Tabelle 8.

Natriumwolframylbimalat.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
10°	1·18774	— 10·01	— 74·3	— 99·6
20	1·18481	10·46	77·8	104·3
30	1·18005	10·76	80·3	107·6
40	1·17645	10·96	82·1	110·1
50	1·17132	11·10	83·5	112·0
60	1·16561	11·19	84·6	113·4
70	1·15920	11·15	84·8	113·7 Max.
80	1·15190	11·06	84·6	113·4
90	1·14387	10·92	84·1	112·8
95	1·13941	10·84	83·9	112·4
		$^1/_2$-norm. $p = 6·134$.		
10	1·09138	— 4·95	— 73·5	— 98·5
20	1·08867	5·15	76·6	102·7
30	1·08527	5·27	78·7	105·4
40	1·08091	5·26	80·3	107·7
50	1·07615	5·40	81·3	109·0
60	1·07086	5·43	82·1	110·1 Max.
70	1·06491	5·37	81·7	109·5
80	1·05813	5·27	80·7	108·1
90	1·05067	5·14	79·2	106·2
95	1·04645	5·06	78·3	105·0
		$^1/_4$-norm. $p = 3·211$.		
10	1·04396	— 2·44	— 72·4	— 97·1
20	1·04141	2·53	75·3	100·9
30	1·03821	2·57	76·7	102·8
40	1·03410	2·58	77·3	103·2
50	1·02964	2·58	77·6	104·1 Max.
60	1·02466	2·56	77·3	103·8
70	1·01906	2·50	76·0	101·9
80	1·01268	2·39	73·1	98·0
90	1·00566	2·27	69·9	93·8
95	1·00161	2·20	69·1	91·2
		$^1/_8$-norm. $p = 1·640$.		
10	1·02175	— 1·15	— 68·3	— 91·5
20	1·01931	1·17	69·6	93·3
30	1·01625	1·18	70·4	94·4
40	1·01231	1·18	70·7	94·8 Max.
50	1·00804	1·17	70·4	94·2

t	d	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
60	1·00327	1·15	69·5	93·2
70	0·99791	1·12	68·1	91·3
80	0·99181	1·07	65·4	87·7
90	0·98510	0·99	61·0	81·7
95	0·98129	0·93	57·5	77·1

Das zunächst untersuchte Natriumwolframylbimalat zeigt noch ganz ähnliche Zahlen und Verhältnisse wie das analoge Molybdänsalz; eine spezifische Linksdrehung von 4·3 in normaler Lösung bei 10°, die bei gewöhnlicher Temperatur von der Konzentrationsänderung sehr wenig abhängig ist, die aber mit Erhöhung der Temperatur in allen Konzentrationen bis zu einem Maximum steigt, welches bei den folgenden Verdünnungen bei immer tieferer Temperatur, entsprechend der beim Molybdänylmalat gegebenen Erklärung, auftritt. Bei der Einwirkung von $^1/_2$ Mol Na_2WO_4 auf 1 Mol $C_4H_6O_5$ fand Gernez[1]) einen ganz andern Wert. Das gleiche gilt auch von den übrigen Werten seiner Tabelle, die den Einfluss steigender Mengen Wolframate auf eine konstante Menge Äpfelsäure illustriert.

Es muss ihm hier sicher ein Irrtum unterlaufen sein, und zwar kann es sich im vorliegenden Falle nicht nur um eine Verwechslung der Äquivalentgewichte handeln, wie bereits Rosenheim und Itzig solche bei den Tartraten nachgewiesen haben, sondern es müssen hier auch Beobachtungsfehler mitspielen.

Natriumwolframylmalat,

$$1\,C_4H_6O_5 + 1\,Na_2WO_4 = Na_2(WO_3)C_4H_4O_5 + H_2O.$$

Tabelle 9.

Natriumwolframylmalat.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
		1-norm. $p = 10·202$.		
10	1·31419	2·81	20·9	28·0
30	1·30718	2·86	21·3	28·6
50	1·29744	3·01	22·6	30·3
70	1·28449	3·31	25·1	33·8
95	1·26380	3·61	27·9	37·3
		$^1/_2$-norm. $p = 5·792$.		
10	1·15741	+ 1·47	+ 21·8	+ 29·2
30	1·15120	1·56	23·3	31·2
50	1·14246	1·82	27·4	36·7
70	1·13091	2·24	34·0	45·6
95	1·11249	2·79	43·1	57·8

[1]) Loc. cit.

t	d	α_D	$[\alpha]$	$[M]_D$
		$^1/_4$-norm. $p = 3{\cdot}107$.		
10	1·07895	+ 0·81	+ 24·0	+ 32·2
30	1·07347	0·96	28·6	38·5
50	1·06582	1·28	38·5	51·6
70	1·05571	1·63	49·4	66·3
95	1·03930	1·99	61·3	82·2
		$^1/_8$-norm. $p = 1{\cdot}601$.		
10	1·03990	+ 0·70	+ 41·6	+ 55·7
30	1·03448	0·80	47·7	64·0
50	1·02683	1·01	60·7	81·4
70	1·01679	1·26	76·5	102·6
95	1·00045	1·50	92·6	124·1
		$^1/_{16}$-norm. $p = 0{\cdot}822$.		
10	1·01954	+ 0·57	+ 67·7	+ 90·8
30	1·01424	0·62	74·0	98·1
50	1·00679	0·72	86·6	116·1
70	0·99694	0·84	102·0	136·8
95	0·98165	0·96	118·4	158·8
		$^1/_{32}$-norm. $p = 0{\cdot}415$.		
10	1·00832	+ 0·39	+ 92·8	+ 124·3
30	1·00312	0·40	95·7	131·1
50	0·99584	0·43	103·4	138·8
70	0·98622	0·46	111·9	149·9
95	0·97094	0·49	121·1	162·2

Während das gleichkonstituierte Molybdat durch den Einfluss sowohl der Verdünnung, als auch der Erwärmung einen Rückgang in der spezifischen Drehung erleidet, ist bei dem hier vorliegenden Wolframat nach beiden Richtungen starke Zunahme zu konstatieren. Die Hydrolyse wirkt hier umgekehrt, wie beim Molybdat drehungssteigernd. Da sich bei der Einwirkung von neutralen Wolframaten auf Äpfelsäure ähnliche Anomalien, Umkehrpunkte und Maxima zeigten, wie bei den Molybdaten, so wurden noch folgende Lösungen untersucht:

$$C_4H_6O_5 + 1{\cdot}5\,Na_2WO_4 \quad \text{und:} \quad C_4H_6O_5 + 2\,Na_2WO_4.$$

Tabelle 10.

$1\,C_4H_6O_5 + 1{\cdot}5\,Na_2WO_4$.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$
	1-norm. $p = 9{\cdot}328$.		
10			
20			
30	1·42834	— 1·65	— 12·2
40	1·42260	2·03	15·2

t	d	α_D	$[\alpha]_D$
50	1·41594	2·34	17·6
60	1·40825	2·62	19·8
70	1·39944	2·73	20·8
80	1·38938	2·76	21·2 Max.
90	1·37811	2·74	21·2
95	1·37196	2·69	20·9
	$^1/_2$-norm. $p = 5·495$.		
10	1·21998	— 0·73	— 10·8
20	1·21620	0·94	14·0
30	1·21167	1·06	15·8
40	1·20639	1·13	17·0
50	1·20028	1·14	17·2 Max.
60	1·19323	1·09	16·5
70	1·18511	0·97	14·8
80	1·17586	0·77	11·9
90	1·16548	0·54	8·4
95	1·15974	0·37	5·8

In normaler und halbnormaler Lösung tritt, wie beim Molybdat von gleicher Zusammensetzung, Linksdrehung auf, die bei steigender Erwärmung zunimmt und bei 90, bzw. 50° ein Maximum zeigt. Das merkwürdige Steigen der Linksdrehung lässt sich erklären, wenn man die Anwesenheit eines an Wolframat reichern Komplexes etwa $2\,Na_2WO_4 + C_4H_6O_5$ annimmt, der rechtsdrehend ist, und der bei höherer Temperatur gespalten wird, wobei zuerst der linksdrehende Komplex $1·5\,Na_2WO_4 : 1\,C_4H_6O_5$ auftritt.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$
	$^1/_4$-norm. $p = 3·013$.		
10	1·11049	— 0·28	— 8·3
20	1·10697	0·27	8·0
30	1·10274	0·21	6·3
40	1·09781	0·14	4·2
50	1·09209	0·05	1·5
60	1·08549	+ 0·05	+ 1·5
70	1·07792	0·17	5·2
80	1·06930	0·32	9·9
90	1·05967	0·52	16·2
95	1·05439	0·63	19·7

Das Maximum ist nicht mehr vorhanden; die Lösung wird bei 55° inaktiv und geht dann in steigende Rechtsdrehung über.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$
	$^1/_8$-norm. $p = 1·588$.		
10	1·05568	+ 0·08	+ 4·7
20	1·05236	0·10	6·0
30	1·04838	0·16	10·0

t	d	α_D	$[\alpha]_D$
40	1·04370	0·28	17·4
50	1·03831	0·50	30·2
60	1·03209	0·66	40·1
70	1·02501	0·79	48·3
80	1·01684	0·89	54·9
90	1·00771	0·97	60·3
95	1·00273	1·01	63·1
	$^1/_{16}$-norm. $p = 0·815$.		
10	1·02823	+ 0·40	+ 47·5
20	1·02507	0·43	51·2
30	1·02128	0·47	56·2
40	1·01701	0·52	62·4
50	1·01187	0·59	71·2
60	1·00618	0·66	80·1
70	0·99939	0·71	86·8
80	0·99165	0·76	93·3
90	0·98296	0·80	99·4
95	0·97822	0·83	103·6
	$^1/_{32}$-norm. $p = 0·413$.		
10	1·01445	0·36	85·5
20	1·01147	0·39	92·9
30	1·00788	0·43	102·8
40	1·00462	0·48	115·0
50	1·00075	0·53	127·6
60	0·99487	0·55	134·2
70	0·98842	0·57	140·0
80	0·98113	0·58	143·5
90	0·97288	0·59	146·2
95	0·96842	0·59	146·8

Die Rechtsdrehung steigt ähnlich wie beim Salz 1 : 1, wenn auch die Werte infolge des überschüssigen Wolframats anfangs noch stark differieren. Sie nähern sich jedoch mehr und mehr, und schliesslich ist der Übergang in das neutrale Natriumwolframylmalat unverkennbar.

Die folgende Fig. 2 bringt die Drehung der Lösung 1 $C_4H_6O_5$ + 1·5 Na_2WO_4 in drei verschiedenen Konzentrationen mit steigender Temperatur zur Darstellung:

$^1/_8$-norm. Lösung zeigt Rechtsdrehung, zunehmend mit der Temperatur,

$^1/_4$-norm. Lösung Übergang von Links- in Rechtsdrehung (Inaktivitätspunkt),

$^1/_2$-norm. Lösung Maximum der Linksdrehung.

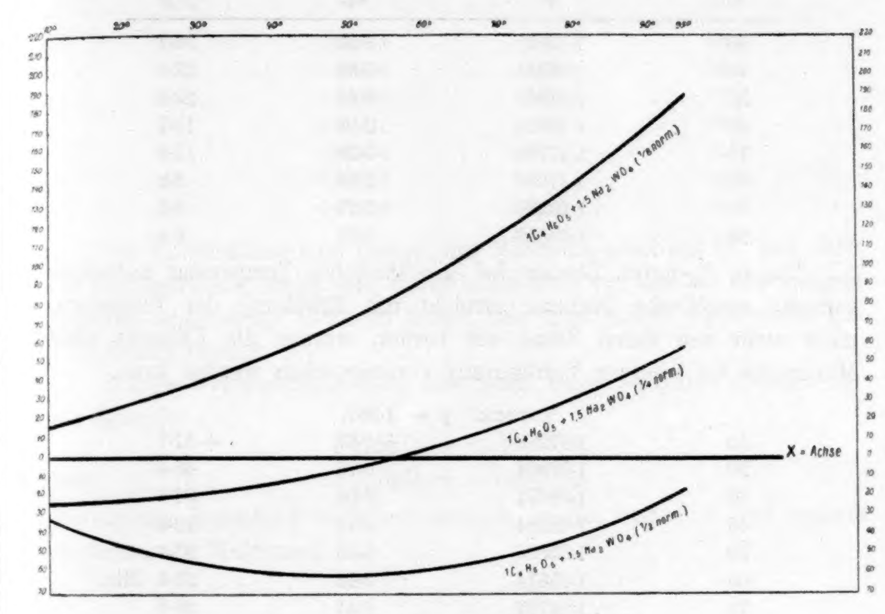


Fig. 2.

Tabelle 11.

$1\,C_4H_6O_5 + 2\,Na_2WO_4$.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$
	½-norm.	$p = 5\cdot202$.	
10	1·28891	+ 5·33	+ 79·1
20	1·28563	4·61	68·6
30	1·28181	3·68	54·9
40	1·27736	2·79	41·8
50	1·27219	1·99	29·9
60	1·26623	1·36	20·5
70	1·25938	0·88	13·4
80	1·25159	0·54	8·3
90	1·24285	0·34	5·2
95	1·23806	0·20	3·1

Auch hier beruht die in der ersten Lösung sich zeigende, sehr starke Abnahme der Rechtsdrehung (von 39·6 auf 1·5) auf der Abspaltung eines rechtsdrehenden Komplexes $1\,C_4H_6O_5 + x Na_2WO_4$, wo $x = 2$ oder > 2 ist.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$
	¼-norm.	$p = 2\cdot928$.	
10	1·14487	+ 1·99	+ 59·1
20	1·14196	1·66	49·4

t	d	α_D	$[\alpha]_D$	
30	1·13847	1·23	36·7	
40	1·13441	0·90	27·0	
50	1·12969	0·69	20·8	
60	1·12424	0·52	15·7	
70	1·11799	0·39	11·9	
80	1·11088	0·30	9·2	
90	1·10290	0·27	8·3	
95	1·09855	0·27	8·4	

Die in $^1/_4$-norm. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zurückgegangene spezifische Drehung erreicht mit Erhöhung der Temperatur nicht mehr den tiefen Stand wie vorher, woraus die Existenz eines Minimums bei weiterer Verdünnung vorausgesehen werden kann.

$^1/_8$-norm. $p = 1·562$.

10	1·07280	+ 0·87	+ 51·7	
20	1·07004	0·73	43·4	
30	1·06671	0·58	34·6	
40	1·06284	0·49	29·4	
50	1·05836	0·45	27·1	
60	1·05314	0·42	25·4	Min.
70	1·04722	0·44	26·8	
80	1·04046	0·48	29·4	
90	1·03288	0·55	33·9	
95	1·02879	0·60	37·1	

Das erwartete Minimum tritt bei 60° ein; die Anwesenheit des Komplexes 1 : 1·5 macht sich vorübergehend in der Verminderung bemerkbar; doch überwiegt die Bildung des Salzes 1 : 1, das mit der Verdünnung stark anwächst; infolgedessen tritt hier gar keine Linksdrehung auf.

$^1/_{16}$-norm. $p = 0·808$.

10	1·03673	+ 0·42	+ 49·9	
20	1·03405	0·38	45·2	
30	1·03083	0·35	41·8	
40	1·02706	0·34	40·8	Min.
50	1·02270	0·34	40·9	Min.
60	1·01765	0·37	44·8	
70	1·01188	0·42	51·1	
80	1·00530	0·46	56·3	
90	0·99792	0·49	60·5	
95	0·99394	0·51	63·2	

$^1/_{32}$-norm. $p = 0·411$.

10	1·01864	+ 0·21	+ 49·9	
20	1·01598	0·19	45·3	
30	1·01282	0·18	43·0	Min.

t	d	α_D	$[\alpha]_D$
40	1·00913	0·22	52·8
50	1·00484	0·29	69·9
60	0·99989	0·31	75·0
70	0·99421	0·32	78·0
80	0·98774	0·33	81·0
90	0·98048	0·34	83·9
95	0·97650	0·35	86·8

Die Entwicklung geht weiter; das Minimum sinkt auf 50, bzw. 30°; die Rechtsdrehung steigt sehr stark, bleibt aber aus den bei den vorigen Tabellen angeführten Gründen hinter den spezifischen Drehwerten des 1:1-Salzes zurück.

Stabile Verbindungen sind also auch beim Natriumwolframat nur die Komplexe:

$$1\,C_4H_6O_5 + {}^1/_2 Na_2WO_4$$

und:

$$1\,C_4H_6O_5 + 1\,Na_2WO_4,$$

die andern Komplexe zerfallen sämtlich in das Salz 1:1 und optisch unwirksames Wolframat.

Zusammenfassung der Resultate.

Die eigentümlichen Erscheinungen bei den Beobachtungen von Gernez über die Einwirkung neutraler Molybdate und Wolframate auf Äpfelsäure beruhen auf der Bildung folgender Verbindungen:

1. Molybdän- und Wolframbimalate, wie die Tartrate stark optischaktive Komplexe, ebenfalls ziemlich unempfindlich gegen Konzentrations- und Temperaturänderungen, Auftreten eines Drehungsmaximums bei Molybdän- und Wolframsalzen.

2. Molybdän- und Wolframmalate, $C_4H_4O_5R.Mo(W)O_2OR$. Die Drehung der Molybdänverbindung ist gegen Konzentrationsänderungen bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig, während Temperaturerhöhung eine in allen Konzentrationen ziemlich gleichmässige beträchtliche Erniedrigung und bei der Wolframverbindung Konzentrationsverminderung und Temperaturerhöhung eine beträchtliche Drehungssteigerung hervorruft. Das chemische Verhalten spricht für eine Formulierung dieser Verbindungen, in der eine Anlagerung des Molybdänyl-, resp. Wolframylrestes an der Carboxylgruppe angenommen wird.

3. Äpfelsäure mit mehr als 1 Mol Na_2MoO_4, bzw. Na_2WO_4 bildet mehrere, teils rechts-, teils linksdrehende Komplexe, die sowohl gegen Konzentrations-, als auch Temperaturveränderungen sehr empfindlich sind. Die Molybdänverbindungen dieser Art sind bei grosser Verdün-

nung schliesslich in 1 : 1-Salz und unwirksames Na_2MoO_4 anscheinend vollkommen gespalten, während die Wolframkomplexe diese Tendenz ebenfalls, jedoch nicht ganz so deutlich erkennen lassen.

4. Das höchst wahrscheinliche Auftreten mehrerer lockerer Additionsverbindungen in entgegengesetztem Drehungsvermögen in konzentrierten Lösungen ruft die häufig beobachtete Erscheinung der Maxima und Minima der Drehung, sowie die mehrmals gefundene Umkehrung der Drehungsrichtung hervor.

Münster i. W.,
Chemisches Institut der Universität.

Einfluss der starken Elektrolyte auf Verteilungsphänomene.

Von
Harry Medforth Dawson.

In neuerer Zeit hat das Phänomen der Löslichkeitsbeeinflussung von experimenteller, sowie theoretischer Seite viel Aufmerksamkeit auf sich gelenkt. Insbesondere ist der Einfluss der starken Elektrolyte auf die Löslichkeit von Nichtelektrolyten in Wasser vielfach untersucht worden, und die diesbezüglichen Daten sind an mehrern Stellen zusammengestellt worden. In der neuesten Abhandlung von M. Levin[1]) findet sich eine Literatursammlung vor, und die Werte für die prozentische relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung, welche aus den bisherigen experimentellen Daten sich berechnen lassen, sind in leicht übersichtlicher Weise in einer Tabelle (Seite 514) geordnet. Die in Frage kommenden Zahlen beziehen sich auf die Löslichkeit von Kohlendioxyd (25°), Wasserstoff (15 und 25°), Stickoxydul (25°), Schwefelwasserstoff (25°), Sauerstoff (25°), Phenylthiocarbamid (20°), Äthylacetat (28°) und Äthyläther (18°) in wässerigen Lösungen einiger starker Elektrolyte.

Vor mehrern Jahren habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. McCrae bei einer Untersuchung[2]) über den Einfluss der Alkalisalze auf die Verteilung von Ammoniak zwischen Wasser und Chloroform einige Daten erhalten, welche auch zur experimentellen Seite der Frage der Löslichkeitsbeeinflussung einen Beitrag bilden. Da die erhaltenen Resultate von den Forschern auf diesem Gebiete nicht erwähnt wurden, und diesen scheinbar unbekannt sind, sehe ich mich veranlasst, darauf aufmerksam zu machen. In fast allen Fällen wurde gefunden, dass der starke Elektrolyt die Verteilung des Ammoniaks im Sinne einer Löslichkeitsverminderung in der wässerigen Lösung verändert. Bei allen Versuchen war die Ammoniakkonzentration in der Chloroformschicht fast dieselbe; bei dieser Sachlage wurde die Verminderung der Ammoniakkonzentration in der damit im Gleichgewicht befindlichen wäs-

[1]) Diese Zeitschr. **55,** 513 (1906).
[2]) Journ. Chem. Soc. **79,** 493 (1901).

serigen Lösung der Konzentration des gelösten starken Elektrolyts proportional gefunden.

Folgende Tabellen gestatten eine Übersicht der Resultate. Die Zahlen unter I drücken den Wert der äquivalenten Verteilungsänderung aus; sie bilden den Mittelwert dieses Faktors, welcher aus den experimentellen Daten für Lösungen von der Konzentration 0·2—1·0-normal erhalten worden sind.

Tabelle 1.

Temperatur 20°.

	Kalium	Natrium	Ammonium	Lithium
Jodid	1·02	— 0·32	—	—
Bromid	2·13	1·04	— 0·35	—
Nitrat	2·84	1·65	0·60	—
Chlorid	3·18	2·04	0·88	— 1·46
Chlorat	3·28	2·24	—	—
Oxalat	5·72	—	—	—
Sulfat	6·17	5·12	4·2	2·16
Carbonat	7·15	6·08	—	—
Hydroxyd	8 ?	6·6 ?	—	—

Tabelle 2.

	Kalium	Natrium	Ammonium	Lithium
Jodid	3·9	— 1·2	—	—
Bromid	8·1	4·0	— 1·3	—
Nitrat	10·8	6·3	2·3	—
Chlorid	12·1	7·8	3·4	— 5·6
Chlorat	12·5	8·5	—	—
Oxalat	21·8	—	—	—
Sulfat	23·5	19·5	16·0	8·2
Carbonat	27·2	23·2	—	—
Hydroxyd	32 ?	25 ?		

Die additive Natur des von den gelösten Elektrolyten auf die Verteilung des Ammoniaks ausgeübten Einflusses geht aus den Zahlen klar hervor.

Die Werte der relativen äquivalenten Löslichkeitsänderung lassen sich aus diesen Zahlen in einfacher Weise berechnen. Bedeutet

h_1 den Verteilungskoeffizienten für reines Wasser,

h_2 denselben für eine normale Salzlösung,

dann ist:
$$h_1 = \frac{c_{\text{Wasser}}}{c_{CHCl_3}} \quad \text{und:} \quad h_2 = \frac{c_{\text{Lösung}}}{c_{CHCl_3}}.$$

Ist c_{CHCl_3} für beide gleich, so folgt:
$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{c_{\text{Wasser}}}{c_{\text{Lösung}}} \quad \text{und:} \quad \frac{h_1 - h_2}{h_1} = \frac{c_{\text{Wasser}} - c_{\text{Lösung}}}{c_{\text{Wasser}}} =$$

relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung.

Unter II sind die Werte von $\frac{h_1 - h_2}{h_1}$ in Prozenten angegeben.

Die Zahlen, welche zur Berechnung von $\frac{h_1 - h_2}{h_1}$ benutzt worden sind, wurden bei Versuchen erhalten, bei denen die Ammoniakkonzentration im Chloroform etwa 0·3 g pro Liter betrug. Andere Versuchsreihen mit kleinern, sowie grössern Ammoniakkonzentrationen haben jedoch denselben Wert für die äquivalente Löslichkeitserniedrigung gegeben.

Bis auf weiteres kann eine Vergleichung dieser Resultate mit denen anderer Forscher unterlassen werden, dagegen möchte ich jetzt eine weitere Reihe ähnlicher von mir ermittelter Daten im nachfolgenden mitteilen, die sich auf den Einfluss, welcher von starken Elektrolyten auf die Verteilung von Jod zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff ausgeübt wird, beziehen. Jakowkin[1]) hat einige Versuche über diese Verteilung für wässerige Lösungen von Natriumnitrat und Natriumsulfat angestellt, und ausserdem hat er den Einfluss von Natriumnitrat, Natriumsulfat und Kaliumsulfat auf die Verteilung von Brom zwischen Wasser und Kohlenstofftetrachlorid untersucht.

Die von mir erhaltenen Daten wurden ursprünglich zu einem andern Zweck ermittelt. Eine wässerige Lösung von Kaliumjodid wurde mit Schwefelkohlenstoff und Jod zusammengebracht und der Einfluss von andern Kaliumsalzen auf die Jodverteilung untersucht.

Bekanntlich hat man es in einer solchen Lösung mit einem Gleichgewicht:

$$KJ_3 \rightleftarrows KJ + J_2$$

zu tun. Bedeutet:

v das ein Mol Jod enthaltende Volumen der Lösung,

x den Bruchteil des Jods, welcher in der Lösung ungebunden ist,

und a das analytisch ermittelte molare Verhältnis KJ/J_2,

so ist die Gleichgewichtskonstante:

$$k = \frac{(a - 1 + x).x}{v(1-x)} {}^{2}). \qquad (1)$$

Bei Gegenwart anderer Kaliumsalze, welche keine Komplexe mit dem Jod zu bilden imstande sind, wird die elektrolytische Dissociation des Kaliumjodids, sowie des Trijodids zwar zurückgedrängt, aber eine Veränderung des durch Gleichung (1) bestimmten Gleichgewichts tritt nicht

[1]) Diese Zeitschr. **20,** 19 (1896).

[2]) Jakowkin, Diese Zeitschr. **13,** 539 (1894). — Dawson, Journ. Chem. Soc. **79,** 238 (1901).

ein. Dagegen wird die relative Löslichkeit des ungebundenen Jods, einem zweiten nicht mischbaren Lösungsmittel gegenüber, durch das vorhandene Fremdsalz geändert, und die Gleichung (1) kann zur Berechnung des neuen Teilungskoeffizienten benutzt werden.

Ist c_1, c_2 die Jodkonzentration in der wässerigen Lösung, bzw. Schwefelkohlenstoffschicht, dann ist der Teilungskoeffizient $h = \frac{c_2}{c_1 x}$. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass x gegen 1 und $a - 1$ vernachlässigt werden kann, erhält man aus Gleichung (1):

$$x = k\frac{v}{a-1} \quad \text{oder:} \quad c_1 x = \frac{k c_1 v}{a-1},$$

woraus:

$$h = \frac{c_2}{c_1 x} = \frac{c_2(a-1)}{k c_1 v},$$

und da: k (bei 15°) $= 0{\cdot}001035$ und: $c_1 v$ konstant ist $= 253{\cdot}7$, so ergibt sich:

$$h = \frac{c_2(a-1)}{0{\cdot}2625}. \tag{2}$$

Sind h_1, h_2 die Werte des Teilungskoeffizienten für eine reine Kaliumjodidlösung, bzw. eine Lösung, welche neben Kaliumjodid ein zweites Kaliumsalz (KA) enthält, d. h. sind:

$$h_1 = \frac{c_{cs_2}}{c_{KJ}}, \quad h_2 = \frac{c_{cs_2}}{c_{KJ+KA}},$$

dann ergibt sich bei gleichem Werte von c_{cs_2}:

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{c_{KJ+KA}}{c_{KJ}},$$

oder:

$$\frac{h_2 - h_1}{h_2} = \frac{c_{KJ} - c_{KJ+KA}}{c_{KJ}} =$$

relative Löslichkeitserniedrigung.

Bei den zur Bestimmung von h_1 und h_2 ausgeführten Versuchen waren die wässerigen Lösungen immer 0·2-äquivalent in bezug auf Kaliumjodid, während das zweite Kaliumsalz bei einer Reihe von Konzentrationen (0·2—1·0 äquivalent) vorhanden war. Die Jodmenge war so bestimmt, dass die Konzentration desselben im Schwefelkohlenstoff bei allen Versuchsreihen dieselbe blieb.

Tabelle 3 enthält die Werte (in Prozenten) der relativen äquivalenten Löslichkeitsverminderung $\frac{h_2 - h_1}{n h_2}$ für die untersuchten Salze bei der Äquivalentkonzentration n und bei einer Temperatur von 15°.

Tabelle 3.

n =	0·1	0·2	0·4	0·6	1·0	Mittel
KBr	—	11·7	10·3	9·1	—	10 %
KNO_3	—	—	12·5	10·2	9·2	10·5
KCl	—	28·2	25·8	24·4	24·7	26
$^1/_2 K_2C_2O_4$	—	29·6	26·5	26·7	—	27
$^1/_2 K_2SO_4$	33·4	32·9	30·0	—	—	32

Da die Zahlen nur wenig mit der Konzentration sich ändern, ist in der letzten Kolonne der (abgerundete) Mittelwert angegeben.

Eine Neuberechnung der Jakowkinschen Zahlen unter Vernachlässigung der Daten für Lösungen von kleinerer Konzentration als 0·25 äquivalent, bei welchen die Versuchsfehler zuviel ins Gewicht fallen. zeigt ferner, dass die relative äquivalente Löslichkeitsverminderung sich mit der Konzentration des gelösten Elektrolyts kaum ändert. Die betreffenden Zahlen in Prozenten (für 25°) enthält folgende Tabelle.

Verteilung	Elektrolyt	0·25	0·5	1·0	Mittelwert
		Äquiv. pro Liter			
Jod zwischen CS_2 und H_2O	$NaNO_3$	13·6	13·0	13·3	13·5
„ „ „ „ „	Na_2SO_4 (a)	38·0	36·0	31·5	35
„ „ „ „ „	Na_2SO_4 (b)	35·5	34·5	32·0	34
Brom zwischen CCl_4 und H_2O	$NaNO_3$	18·8	17·0	16·8	17·5
„ „ „ „ „	Na_2SO_4	27·3	27·3	25·3	26·5
„ „ „ „ „	K_2SO_4	27·6	27·0	25·0	26·5

In den zwei mit Natriumsulfat ausgeführten Versuchsreihen (*a*) und (*b*) war die Jodkonzentration im Schwefelkohlenstoff 55, resp. 142 g pro Liter; es ergibt sich aber aus beiden Reihen derselbe Wert für die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung, wie von mir bei der Verteilung von Ammoniak zwischen Wasser und Chloroform gefunden wurde. Die Jakowkinschen Zahlen zeigen deutlich, dass die aussalzende Wirkung des Sulfats bedeutend grösser ist als die des Nitrats, ein Resultat, das mit der Reihe der von mir erhaltenen Zahlen in Tabelle 3 völlig übereinstimmt.

Bevor wir diese Zahlenreihe mit andern vergleichen, wäre es angemessen, die schon erwähnte Möglichkeit der Bildung von komplexen, jodenthaltenden Anionen in Betracht zu ziehen. Die Löslichkeitsdaten für Chlorid- und besonders für Bromidlösungen weisen unzweideutig auf solche Komplexbildung hin. Dass diese Wirkung keinen bedeutenden Einfluss auf die gemessene Verteilungsverschiebung ausübt, ersieht man aus der Tatsache, dass die Änderung der relativen äquivalenten Löslichkeitsverminderung mit der Konzentration bei diesen zwei Salzen dieselbe ist wie bei den andern.

Die Behauptung, dass der Gleichgewichtszustand im System $KJ_3 \rightleftarrows KJ + J_2$ auf Zusatz von andern Kaliumsalzen nicht geändert wird, könnte noch einer Besprechung bedürfen. Berechnet man für Lösungen, welche neben Kaliumjodid ein zweites Kaliumsalz enthalten, die Gleichgewichtskonstante k unter Anwendung des aus Gleichung (2) berechneten Verteilungskoeffizienten, so muss, falls dieses zutrifft, sich derselbe Wert ergeben, wie er für reine Kaliumjodidlösungen bei Anwendung des Verteilungskoeffizienten für reines Wasser (620 bei 15°) erhalten wird.

Um diesen Schluss experimentell zu prüfen, wurden Versuche mit einer Lösung von der Zusammensetzung:

0·2-norm. KJ + 1·0-norm. $K_2C_2O_4$ (bzw. 1·2-norm. $K_2C_2O_4$)

bei verschiedenen Jodkonzentrationen ausgeführt. Der aus (2) berechnete Wert des Verteilungskoeffizienten beträgt 818 (bzw. 858).

Tabelle 4 enthält die diesbezüglichen Versuchsdaten; darin haben a, x und v die schon früher angegebene Bedeutung, und k stellt die Gleichgewichtskonstante nach Gleichung (1) dar.

Tabelle 4.

$K_2C_2O_4$-Konzentration	Jodkonzentration g/Liter Wässerige Lösung	CS_2	Verteilungs-koeffizient	x	v	a	k
1·0 Äquiv.	2·408	10·82	818	0·005495	105·3	21·06	0·001052
1·0 „	3·555	16·32	818	0·00561	71·37	14·27	0·00105
1·0 „	5·766	27·91	818	0·005915	43·99	8·80	0·001055
1·0 „	6·861	34·01	818	0·006055	36·98	7·395	0·001055
1·2 „	3·525	17·07	858	0·005645	71·97	14·39	0·001056

Die einzelnen Werte von k unterscheiden sich kaum und stimmen sehr gut mit dem Werte der Konstanten, die aus frühern Versuchen an reinen Kaliumjodidlösungen erhalten wurden, überein[1]. Daraus dürfte geschlossen werden, dass die Versuchsmethode brauchbare Resultate für den gesuchten Einfluss von verschiedenen Kaliumsalzen auf die Jodverteilung zu geben imstande ist.

Wird jetzt der Einfluss der untersuchten Kaliumsalze auf (A) die Verteilung von Ammoniak zwischen Wasser und Chloroform, (B) die Verteilung von Jod zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff mit dem Mittelwert (C), welcher den Einfluss dieser Salze auf das Lösevermögen von Wasser für Kohlendioxyd, Wasserstoff, Stickoxydul, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff, Phenylthiocarbamid, Äthylacetat und Äthyläther ausdrückt[2], verglichen, so erhält man folgende Zusammenstellung.

---

[1]) Vergl. Journ. Chem. Soc. **81**, 1086 (1902). [2]) Levin, loc. cit. Tabelle 1.

Relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung in %.

	KJ	KBr	KNO_3	KCl	$\frac{1}{2}K_2C_2O_4$	$\frac{1}{2}K_2SO_4$
A	3·9	8·1	10·8	12·1	21·8	23·5
B	—	10·0	10·5	26·0	27·0	32·0
C	10·3	13·1	11·4	23·2	—	34·0

Aus der Tabelle ersieht man, dass die Reihenfolge der Anionen bezüglich ihrer Beeinflussung der Löslichkeit von Ammoniak und Jod in Wasser dieselbe ist, wenn auch die Grösse der Wirkung von der Natur des sich auflösenden Stoffes abhängt. Diese Reihenfolge stimmt auch im grossen und ganzen mit derjenigen, die aus dem schon vorliegenden Versuchsmaterial für andere Stoffe erhalten worden ist.

The University Leeds, 2. Juli 1906.

Zur Theorie der elektromotorischen Kräfte in mehrphasigen und nicht-wässerigen einphasigen Systemen.

Von

E. Abel.

Das Verhalten der Elemente, insbesondere der Metalle, in nichtwässerigen oder nicht reinwässerigen Lösungen hat in den letzten Jahren wiederholt eingehende experimentelle Bearbeitung gefunden; nicht durchweg die gleiche Beachtung ist, scheint es, der theoretischen Seite der Frage zuteil geworden. In den vorliegenden, vorerst rein theoretischen Ausführungen soll versucht werden, einzelne der leitenden Gesichtspunkte zusammenzufassen.

1. Die Kombination:

	Elektrolyt, gelöst in		
	Phase I:	Phase II:	
M	Lösungsmittel L_I	Lösungsmittel L_{II}	M
	M-Ionenkonzentration $\bar{c}_I$	M-Ionenkonzentration $\bar{c}_{II}$	

muss, wie insbesondere von Luther[1]) hervorgehoben wurde, aus thermodynamischen Gründen die Spannung gleich Null aufweisen, sofern der Elektrolyt, der der Einfachheit halber als binär vorausgesetzt sei, sich in den beiden, nur beschränkt mischbaren Phasen I und II im Verteilungsgleichgewicht befindet. Die E. K. an den drei Grenzflächen lässt sich nach bekannten Prinzipien berechnen; sind C_I und C_{II} die Lösungstensionen von M in den beiden Phasen I und II, n_I und n_{II} die Überführungszahlen des Kations in I, bzw. II, k_K und k_A die (aus bekannten Gründen nicht in Erscheinung tretenden) spezifischen Verteilungskoeffizienten[2]) des Kations, bzw. Anions zwischen den beiden Phasen, so liefert die Thermodynamik die Beziehung[3]):

---

[1]) Diese Zeitschr. **19**, 567 (1896).

[2]) W. Nernst, Diese Zeitschr. **9**, 137 (1892).

[3]) Nicht berücksichtigt ist hierbei die Arbeit der Verschiebung der Ionen in ein Medium verschiedener Dielektrizitätskonstante (vgl. Nernst, Diese Zeitschr. **13**, 531. 1894).

$$E = \frac{RT}{m} \ln \frac{C_I}{\bar{c}_I} + x \frac{RT}{m} \ln \frac{k_K \bar{c}_I}{\bar{c}_{II}} + (1-x) \frac{RT}{m} \ln \frac{\bar{c}_{II}}{k_A \bar{c}_I} + \\ + \frac{RT}{m} \ln \frac{\bar{c}_{II}}{C_{II}} = 0 .$$

Da zwischen den elektrolytischen Gleichgewichtskonstanten K_I und K_{II} des Elektrolyten in I und II die Relation besteht:

$$K_{II} = K_I \frac{k_K k_A}{k},$$

wenn mit k der Verteilungskoeffizient des undissociierten Anteils bezeichnet wird, so ist:

$$\frac{1}{k_A} = \frac{K_I}{K_{II} k} k_K = \frac{(\bar{c}_I)^2}{(\bar{c}_{II})^2} k_K$$

und daher:

$$\frac{RT}{m} \ln \frac{C_I}{\bar{c}_I} + \frac{RT}{m} \ln \frac{k_K \bar{c}_I}{\bar{c}_{II}} + \frac{RT}{m} \ln \frac{\bar{c}_{II}}{C_{II}} = 0\ [1]).$$

Somit folgt die Beziehung:

$$\frac{C_I}{C_{II}} k_K = 1 \quad \text{oder:} \quad C_{II} = C_I k_K, \tag{1}$$

die auch unmittelbar aus der Überlegung hätte abgeleitet werden können, dass die elektrolytischen Lösungstensionen als Ionenlöslichkeiten mit Metall als Bodenkörper dem Nernstschen Verteilungssatze unterworfen sind.

Man erkennt, dass die fast unbegrenzte Zahl der experimentellen Bestätigungen der Nernstschen Potentialformel in wässerigen Lösungen als ebensoviele zwingende Gründe für die Annahme spezifischer Teilungskoeffizienten der Ionen angesehen werden muss, wenn anders man nicht der wässerigen Phase gegenüber allen nichtwässerigen Phasen eine in dieser Beziehung durch nichts gerechtfertigte Ausnahmestellung einräumen wollte. Denn bei Verwerfung dieser Annahme würde für die in die Nernstsche Formel eingehenden, als Lösungstensionen (z. B. der Metalle) bezeichneten Integrationskonstanten aus obiger thermodynamischer Überlegung die Beziehung:

---

[1]) Die Auffassung der Elektrodenmetalle als Lösungsmittel ihrer Metallionen würde die drei Potentialsprünge obiger Kombination in eine gewisse Analogie bringen, auf die mich meine Kollegen H. Goldschmidt und R. v. Lieben freundlichst verwiesen haben. Vergl. zu den obigen Beziehungen insbesondere auch R. Luther, loc. cit.

$$C_{II} = C_I \sqrt{\frac{K_{II}}{K_I} k}$$

folgen, woraus dann zumindest für eine der beiden Phasen eine bei Vergleich mit den Erfahrungen in wässerigen (verdünnten) Lösungen höchst unwahrscheinliche und durch nichts begründete Abhängigkeit der Integrationskonstanten von der spezifischen Art des Anions, also von der Natur des in Lösung befindlichen Elektrolyten folgen würde. Dass dann überhaupt für alle nicht wässerigen oder nicht reinwässerigen Lösungsmittel[1]) jeder zureichende Grund für die Vorstellung dieser nun nur noch Elektrolytkonstanten als der elektrolytischen Lösungstensionen des betreffenden katiogenen Bestandteils entfallen würde, ist klar. Mit gleicher Beweiskraft schliesst also allgemein die vollinhaltliche Übertragung der Nernstschen Formel für das Potential Metall / Metallionenlösung auf nichtwässerige Phasen implizite die Annahme der Ausbildung von Potentialdifferenzen (elektr. Doppelschichten) an der Grenzfläche beschränkt mischbarer, verschiedenphasiger Lösungen in sich. Ihr Bestehen, also auch das Vorhandensein spezifischer Teilungskoeffizienten der Ionen ist mit dem experimentellen Nachweise der Unabhängigkeit des Potentials von dem aniogenen Bestandteil des gelösten Metallsalzes erwiesen. — Für in bezug auf das Anion reversible Elektroden gelten die analogen Beziehungen.

2. Befindet sich der in den beiden Phasen I und II gelöste Elektrolyt nicht im Verteilungsgewichte, sind also die Ionenkonzentrationen beliebig c_I, bzw. c_{II}, so liefert die Kombination:

M	I. M-Ionenkonzentration c_I	II. M-Ionenkonzentration c_{II}	M

wohl eine elektromotorische Kraft, die jedoch keinen Einblick in das Verhältnis der Lösungstensionen von M in I und II zu geben vermag, was im Hinblick auf einzelne Literaturangaben besonders angemerkt sei. Denn da der Strom liefernde Prozess in nichts anderm als in einer Überführung von Elektrolyt aus der einen Phase in die andere bestehen kann, so kann auch die E. K. bloss ein Ausdruck dieser Überführungsarbeit, nicht aber eine Funktion der Lösungstensionen sein. Im übrigen lässt sich die E. K. leicht im einzelnen berechnen. Auf Grund der speziell von Nernst[2]) wiederholt betonten Anschauung, dass

[1]) Diese Überlegungen sind unmittelbar auch auf in allen Verhältnissen mischbare Lösungsmittel zu übertragen; vergl. S. 618.

[2]) Diese Zeitschr. **47**, 52 (1904). — Vergl. E. H. Riesenfeld, Dissertation Göttingen 1901; Z. f. Elektroch. **7**, 644 (1901).

an der Grenzfläche zweier Phasen wegen der ausserordentlich raschen Gleichgewichtseinstellung daselbst fortgesetzt Gleichgewicht herrschen muss, erhalten wir für die E. K., wenn wir wieder mit $\bar{c}_I$, bzw. $\bar{c}_{II}$ die dem Verteilungsgleichgewichte entsprechenden Ionenkonzentrationen an der Grenzfläche $I|II$ und mit u_I, v_I, bzw. u_{II}, v_{II} die Beweglichkeiten von Kation und Anion, mit n_I und n_{II} die Überführungszahl des Kations in den beiden Phasen bezeichnen:

$$E = \frac{RT}{m} \ln \frac{C_I}{c_I} + \frac{u_I - v_I}{u_I + v_I} \frac{RT}{m} \ln \frac{c_I}{\bar{c}_I} + \frac{RT}{m} \ln \frac{k_K \bar{c}_I}{\bar{c}_{II}} + \\ + \frac{u_{II} - v_{II}}{u_{II} + v_{II}} \frac{RT}{.m} \ln \frac{\bar{c}_{II}}{c_{II}} + \frac{RT}{m} \ln \frac{c_{II}}{C_{II}},$$

oder unter Berücksichtigung von (1):

$$\left.\begin{aligned} E &= -\frac{2v_I}{u_I + v_I} \frac{RT}{m} \ln \frac{c_I}{\bar{c}_I} - \frac{2v_{II}}{u_{II} + v_{II}} \frac{RT}{m} \ln \frac{\bar{c}_{II}}{c_{II}} \\ &= -2(1 - n_I) \frac{RT}{m} \ln \frac{c_I}{\bar{c}_I} - 2(1 - n_{II}) \frac{RT}{m} \ln \frac{\bar{c}_{II}}{c_{II}}. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Wie die E. K. von Konzentrationsketten ein Mass der Arbeit des dem Stromdurchgang von 1 F entsprechenden Konzentrationsausgleichs ist, so misst die E. K. dieser „Verteilungsketten" die bei Passierung von 1 F aus dem Verteilungsausgleich gewinnbare Arbeit. Da diese, wie man leicht übersieht, gleich ist der Arbeit der Transportierung von $(1 - n_I)$-Äquivalenten des Elektrolyten von der Konzentration $\bar{c}_I$ auf die Konzentration c_I in Phase I, und von $(1 - n_{II})$-Äquivalenten von der Konzentration c_{II} auf die Konzentration $\bar{c}_{II}$ in Phase II, so ergibt sich auch auf unmittelbar thermodynamischem Wege die gleiche Formel. Wegen der Verschiedenheit der Überführungszahlen in beiden Phasen tritt gleichzeitig an ihrer Grenzfläche während des Stromdurchgangs eine Anreicherung (bzw. Verarmung) von $n_I - n_{II}$-Äquivalenten des Elektrolyten auf, eine Erscheinung, die bekanntlich zuerst von Nernst und Riesenfeld[1]) beobachtet und theoretisch erschöpfend behandelt wurde. Für die Gültigkeit obiger Formel ist selbstverständlich, wie in allen Fällen, so auch hier, Konstanz aller Konzentrationen während und trotz der Arbeitsleistung des Elements, also Extrapolation auf einen Strom gleich Null, oder auf ein „unendlich ausgedehntes" System vorausgesetzt. Zu beachten ist, dass Ketten dieser Art infolge der für die Konstanz der E. K. notwendigen Bedingung, dass Gehaltsverände-

[1]) Nachrichten der K. Ges. d. Wiss. Göttingen 1901, 1; Drud. Ann. 8, 600 (1902). — E. H. Riesenfeld, loc. cit.; Drud. Ann. 8, 609. 616 (1902).

rungen in den zu beiden Seiten der Grenzfläche gelegenen, jedenfalls äusserst eng begrenzten Räumen keine merklichen Konzentrationsveränderungen hervorrufen dürfen, in hohem Masse polarisierbar sein müssen. Auf welcher Seite der Trennungswand die Elektrolytstauung oder -verarmung erfolgt, ist, da beide Seiten im Gleichgewichte stehen, thermodynamisch gleichgültig und daher auch für die E. K. irrelevant.

3. Wie aus vorstehendem ersichtlich, ist die E. K. der in Rede stehenden Kombinationen abhängig von den an der Grenzfläche sich einstellenden Konzentrationen $\bar{c}_I$, bzw. $\bar{c}_{II}$, wobei bemerkt sei, dass nur deren Verhältnis, nicht aber deren absolute Beträge durch den Verteilungskoeffizienten des undissociierten Anteils des Elektrolyten und seine Gleichgewichtskonstanten in den beiden Phasen gegeben ist[1]). Betont sei ferner, dass zum Unterschiede von gewöhnlichen Konzentrationsketten, bei denen an der Berührungsfläche der beiden verschieden konzentrierten Lösungen eine ausgeglichene Schicht mittlerer Konzentration auftritt, deren Passierung den Gesamtarbeitsbetrag, also die E. K. nicht zu beeinflussen vermag, bei Verteilungsketten der besprochenen Art eine derartige Beeinflussung wohl statthat; hier ist der Übergang durch die Grenzschicht mit einer Änderung in der Aufteilung der Stromleitung auf die einzelnen Ionen verknüpft, wodurch die E. K. von der fallweisen Beschaffenheit der Grenzschicht abhängig wird. Derselbe Umstand bedingt, dass, während Konzentrationsketten mit beliebigen Zwischengliedern, aber mit gleichem Anfangs- und Endglied keinen Strom zu liefern vermögen, dies bei Systemen, die aufgebaut sind durch Aneinanderreihung von Lösungen des gleichen Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln, ebensowenig der Fall ist, wie bei Ketten aus Lösungen verschiedener Elektrolyten im gleichen Lösungsmittel. — Die Konzentrationen in den zu beiden Seiten der Trennungsfläche gelegenen Gleichgewichtszonen sind nur bei Kenntnis des Dickenverhältnisses dieser Zonen berechenbar. Zur Annahme gleicher Schichtdicken liegt von vornherein kein Grund vor, zumal die Dicke in hohem Masse von den Versuchsbedingungen, insbesondere der Rührung, und wegen der Verschiedenheit der innern Reibung in beiden Phasen offenbar in beiden Lösungen in verschiedenem Grade abhängig ist. Die E. K. derartiger Kombinationen ist also im allgemeinen nicht nur wenig definiert, sondern wohl auch, weil den Zufälligkeiten der Diffusion usw. unter-

---

[1]) Die Potentialdifferenz ist ersichtlicherweise vom Anion abhängig; vergl. R. Luthers Entgegnung (Diese Zeitschr. **22**, 85. 1897) an Bucherer (Diese Zeitschr. **20**, 328. 1896).

worfen, im allgemeinen nicht streng reproduzierbar[1]). Wohldefinierte elektromotorische Kräfte sind erst bei willkürlicher Zwischenschaltung einer aus beiden Phasen bestehenden Schicht zu erwarten, die den Elektrolyten von vornherein in bekanntem Verteilungsgleichgewichte enthält, und die im Sinne einer obigen Bemerkung gleichzeitig als Depolarisator wirken kann. Dieser Punkt scheint bisher nicht die genügende Beachtung gefunden zu haben.

4. Die Beziehung (1) zwischen den Lösungstensionen in verschiedenen Phasen ist, ihrer Ableitung nach, streng genommen nicht für die Lösungstensionen in reinen, sondern nur in gegenseitig gesättigten Lösungsmitteln gültig; indessen ist sie bei geringer gegenseitiger Löslichkeit unmittelbar auch auf die reinen Flüssigkeiten als Lösungsmittel übertragbar. Bei gegenseitig leicht löslichen oder etwa in allen Verhältnissen mischbaren Lösungsmitteln *I* und *II* wird es wohl immer gelingen, ein drittes Lösungsmittel *III* ausfindig zu machen, in dem *I* und *II* schwer löslich sind, und das auch seinerseits in *I* und *II* wenig löslich ist. Für die Kombination:

$$M \mid I \mid III \mid II \mid M,$$

die eine binäre *M*-Verbindung im Verteilungsgleichgewicht enthalten möge, wobei es sich selbstverständlich nur in bezug auf den gelösten Elektrolyten, nicht auch in bezug auf die Lösungsmittel, also nur um bedingtes Gleichgewicht handeln kann, besteht dann, bei analoger Bezeichnungsweise wie oben, die Relation:

$$\frac{RT}{m}\ln\frac{C_I}{\bar{c}_I}+\frac{RT}{m}\ln\frac{k_K^{III-I}\bar{c}_I}{\bar{c}_{III}}+\frac{RT}{m}\ln\frac{k_K^{II-III}\bar{c}_{III}}{\bar{c}_{II}}+\frac{RT}{m}\,\frac{\bar{c}_{II}}{C_{II}}=0,$$

und hieraus:
$$C_{II}=C_I k_K^{II-III}\,.\,k_K^{III-I},$$

ein Ausdruck, der ersichtlicherweise von der speziellen Wahl des Mediums *III* unabhängig ist.

Auf Verteilungsketten, die aus zwei in allen Verhältnissen mischbaren Flüssigkeiten, etwa aus wässeriger und alkoholischer Lösung, aufgebaut sind, sind also bei Zwischenschaltung einer in den beiden Lösungsmitteln „unlöslichen“ Flüssigkeitsschicht die Darlegungen sub 2. und 3. direkt zu übertragen. Sind die bezüglichen Ionenkonzentrationen allgemeinen c_I, c_{III}, c_{II}, die an den Grenzflächen sich einstellenden Gleichgewichtskonzentrationen $\bar{c}_I$, $\bar{c}_{III}$, $\bar{\bar{c}}_{III}$, $\bar{c}_{II}$, die Überführungszahlen

[1]) Es wird Aufgabe sein, bei passender Versuchsanordnung umgekehrt aus der gemessenen E. K. die Dimensionen der Gleichgewichtszonen und deren Abhängigkeit von den verschiedenen Faktoren zu bestimmen.

in den drei Medien n_I, n_{II}, n_{III}, so ergibt sich ähnlich, wie oben, für die elektromotorische Kraft:

$$
\left.\begin{aligned}
E = -2(1-n_I)\frac{RT}{m}\ln\frac{c_I}{\bar{c}_I} - 2(1-n_{III})\frac{RT}{m}\ln\frac{\bar{c}_{III}}{\bar{\bar{c}}_{III}} - \\
-2(1-n_{II})\frac{RT}{m}\ln\frac{\bar{c}_{II}}{c_{II}}.
\end{aligned}\right\} \quad (3)
$$

Die Potentialdifferenz ist also keinesfalls von den beiden Lösungstensionen, wohl aber von der Natur der Trennungsflüssigkeit abhängig. Zu beachten ist, dass:

$$
\frac{\bar{c}_{III}}{\bar{\bar{c}}_{III}} = \sqrt{\frac{K_{II}k^{III-I}}{K_I k^{III-II}}}\,\frac{\bar{c}_I}{\bar{c}_{II}} = \frac{\bar{c}_I}{\bar{c}_{II}}\sqrt{\frac{K_{II}}{K_I}k^{II-I}} = \frac{\bar{c}_I}{\bar{c}_{II}}\varkappa^{II-I},
$$

wenn man mit $\varkappa^{II-I}$ den — wie man vielleicht sagen kann — indirekten Verteilungskoeffizienten der bezüglichen Ionen in den beiden Lösungsmitteln *I* und *II* bezeichnet, den man erhält, indem man den betreffenden Elektrolyten mit Hilfe eines in *I* und *II* schwer löslichen[1]), im übrigen aber beliebigen Lösungsmittels *III* zwischen *I—III* und *II—III* verteilt und das Verhältnis der (scheinbaren) Verteilungskoeffizienten der bezüglichen Ionen bildet. Unter Annahme der Gültigkeit des Verteilungsgesetzes bis zu diesen Grenzen kann $\varkappa^{II-I}$ wohl am zweckmässigsten als das Verhältnis der Ionenlöslichkeit des betreffenden Elektrolyten in den beiden Lösungsmitteln *I* und *II* definiert werden[2]).

5. Sehr einfach ergibt sich nun auch weiterhin die maximale Arbeit A bei reversibler und isothermer Überführung von einem Äquivalent eines binären Elektrolyten der Ionenkonzentration c_I aus dem Lösungsmittel *I* in das (mit *I* in allen Verhältnissen mischbare) Lösungsmittel *II* mit der Ionenkonzentration c_{II}[3]). Wir denken uns zwei Schichten eines beliebigen, in *I* und *II* so gut wie unlöslichen Lösungsmittels X zwischengeschaltet, dessen an *I* angrenzende Schicht mit c_I, und dessen an *II* angrenzende Schicht mit c_{II} sich im Verteilungsgleichgewicht befinden möge; die bezüglichen Gleichgewichtskonzentrationen seien $\bar{c}_I$

---

[1]) Die gegenseitige Schwerlöslichkeit von *I—III* und von *II—III* ist die notwendige Bedingung für die Beibehaltung der Eigenschaften der reinen Medien als Lösungsmittel des Elektrolyten trotz des gegenseitigen Gesättigtseins.

[2]) Vorausgesetzt, dass der Bodenkörper in beiden Fällen völlig identisch ist, welche Voraussetzung jedoch wegen der (stets vorhandenen) Löslichkeit der flüssigen Phase in der festen im thermodynamischen Sinne niemals streng erfüllt sein wird; praktisch wird jedoch diese Vernachlässigung sehr häufig unbedenklich gestattet sein.

[3]) Vergl. R. Luther, loc. cit.

und $\bar{c}_{II}$. Dann wird die gesuchte Arbeit:

$$A = \frac{RT}{m} \ln \frac{k_K^{X-I} c_I}{\bar{c}_I} + 2 \frac{RT}{m} \ln \frac{\bar{c}_I}{\bar{c}_{II}} + \frac{RT}{m} \ln \frac{k_K^{II-X} \bar{c}_{II}}{c_{II}} + \frac{RT}{m} \ln \frac{k_A^{X-I} c_I}{\bar{c}_I} + \frac{RT}{m} \ln \frac{k_A^{II-X} \bar{c}_{II}}{c_{II}},$$

oder unter Berücksichtigung der abgeleiteten Beziehungen:

$$A = 2 \frac{RT}{m} \ln \frac{c_I}{c_{II}} \varkappa^{II-I}. \tag{4}$$

Der Weg über den nicht dissociierten Anteil des Elektrolyten führt natürlich zu der gleichen Formel.

6. Komplizierter wohl, im Prinzipe aber, soweit ich sehe, ganz analog gestaltet sich schliesslich das Problem der Berechnung der E. K. zwischen gleichartigen Elektroden bei unmittelbarer Berührung der sie umspülenden verschiedenartigen Lösungen desselben Elektrolyten in zwei in allen Verhältnissen mischbaren Lösungsmitteln. Als thermodynamisch sichergestellt kann gelten, dass auch in diesem Falle die gesamte Potentialdifferenz nicht von der Grösse der elektrolytischen Lösungstensionen des betreffenden Elementes in den beiden reinen Lösungsmitteln, sondern ausschliesslich von den bezüglichen Überführungsarbeiten abhängt. Der Übergang von dem einen Lösungsmittel zu dem andern findet nun aber hier nicht, wie oben, unstetig, sondern infolge notwendiger Ausbildung einer dünnen Übergangsschicht homogenen Lösungsmittelgemisches stetig statt, deren Zusammensetzung vom Gehalt an Lösungsmittel I gleich Null bis zum Gehalt an Lösungsmittel II gleich Null stetig variiert.

Diese Übergangschicht denken wir uns in eine grosse Zahl (N) ausserordentlich dünner Zonen zerlegt, innerhalb deren wir die Zusammensetzung des Gemisches an I und II als konstant ansehen wollen. Jede dieser Zonen, die fortlaufend mit 1, 2, 3 . . . N bezeichnet sein mögen, stellt also eine Lösung mit spezifischen Lösungsmittel und mit individuellen Überführungszahlen $n_1, n_2, n_3 \ldots n_N$ vor; die Ionenkonzentration in I sei c_I, in II c_{II}, die Überführungszahlen n_I, bzw. n_{II}; in der dem reinen Lösungsmittel I angrenzenden ersten Zone 1 der Übergangsschicht variiere die Ionenkonzentration von c_I bis c_1, in 2 von c_1 bis c_2, in 3 von c_2 bis c_3, . . . in N von c_{N-1} bis $c_N = c_{II}$.

Geht der Strom im Innern der Kombination von I nach II, so werden pro 1 F der Lösung II $(1 - n_{II})$ Äquivalente Elektrolyt der Konzentration c_{II} entzogen, von denen übergeführt werden:

$(1 - n_1)$	Äquivalente nach	I	auf die Konzentration	c_I
$(n_1 - n_2)$	„	„ 1	„ „ „	c_1
$(n_2 - n_3)$	„	„ 2	„ „ „	c_2
. . . . .	. . . . .	. . .	. . . . .	. . .
$(n_{N-1} - n_N)$	„	„ $N-1$	„ „ „	c_{N-1}
$(n_N - n_{II})$	„	„ N	„ „ „	c_{II}.

Die hierzu erforderliche Arbeit ergibt sich nach (4):

$$A = E = 2(1 - n_1)\frac{RT}{m}\ln\frac{c_{II}}{c_I}\varkappa^{I-II} + 2(n_1 - n_2)\frac{RT}{m}\ln\frac{c_{II}}{c_1}\varkappa^{1-II} +$$

$$+ 2(n_2 - n_3)\frac{RT}{m}\ln\frac{c_{II}}{c_2}\varkappa^{2-II} +$$

$$+ \cdots + 2(n_{N-1} - n_N)\frac{RT}{m}\ln\frac{c_{II}}{c_{N-1}}\varkappa^{(N-1)-II} + 2(n_N - n_{II})\frac{RT}{m}\ln\varkappa^{N-II}$$

$$= 2(1 - n_1)\frac{RT}{m}\ln\frac{c_{II}}{c_I}\varkappa^{I-II} + 2\frac{RT}{m}\sum_{\varrho = N-1}^{1}(n_\varrho - n_{\varrho+1})\ln\frac{c_{II}}{c_\varrho}\varkappa^{\varrho-II}$$

$$+ 2(n_N - n_{II})\frac{RT}{m}\ln\varkappa^{N-II}.$$

Bei fortgesetzt wachsendem N und unter Berücksichtigung des theoretisch unbegrenzten Verlaufes der Übergangsschicht:

$$E = 2(1 - n_I)\frac{RT}{m}\ln\frac{c_{II}}{c_I}\varkappa^{I-II} + 2\frac{RT}{m}\int_{n_{II}}^{n_I}\ln\left(\frac{c_{II}}{c}\varkappa\right)dn$$

$$= 2(1 - n_{II})\frac{RT}{m}\ln c_{II} + 2(1 - n_I)\frac{RT}{m}\ln\frac{\varkappa^{I-II}}{c_I} + 2\frac{RT}{m}\int_{n_{II}}^{n_I}\ln\frac{\varkappa}{c}\cdot dn. \quad (5)$$

Im allgemeinen wird nicht die Überführungszahl n, sondern etwa das prozentuelle Verhältnis x von I zu II die unabhängige Veränderliche sein. Für x wird, wie schon bemerkt, häufig das Verhältnis der Ionenlöslichkeit des Elektrolyten $\frac{L_x}{L_{II}}$ zu setzen sein. Schreiben wir:

$$c = \varphi(x), \qquad n = \psi(x), \qquad L_x = \lambda(x),$$

so wird:

$$E = \frac{2RT}{m}\left[(1 - n_{II})\ln c_{II} + (1 - n_I)\ln\frac{\frac{L_I}{L_{II}}}{c_I} + \int_0^\infty \ln\frac{\lambda(x)}{L_{II}\varphi(x)}\cdot\frac{d\psi(x)}{dx}dx\right]$$

$$= \frac{2RT}{m}\left[(1 - n_{II})\ln\frac{c_{II}}{L_{II}} - (1 - n_I)\ln\frac{c_I}{L_I} + \int_0^\infty \ln\frac{\lambda(x)}{\varphi(x)}\cdot\frac{d\psi(x)}{dx}dx\right]. \quad (6)$$

Gerade die letztbehandelte Frage nach der Potentialdifferenz zwischen denselben Metallen, etwa in alkoholische und wässerige Lösung desselben Elektrolyten tauchend, ist experimentell wiederholt auf direktem und indirektem Wege in Angriff genommen worden, zumeist wohl mit der mehr oder minder ausgesprochenen Absicht, dadurch womöglich einen Einblick in das Verhältnis der Lösungstensionen in den beiden verschiedenen Medien zu erlangen. Man erkennt, dass die E. K. von ganz andern Faktoren bestimmt wird, als von der Grösse der Lösungstensionen, über die sie überhaupt keinen Aufschluss zu geben vermag[1]).

Für galvanische Kombinationen, in denen die Elektroden in Lösungsmittelgemische tauchen, gelten naturgemäss die gleichen Formeln; die Grenzen des Integrals sind dann entsprechend zu modifizieren. Somit erledigt sich auch die experimentell häufig angegangene Frage nach der Veränderung der E. K. entsprechender Systeme bei wechselndem Zusatz eines zweiten Lösungsmittels zu einer der Elektroden.

7. In nichtwässerigen einphasigen Systemen mit dem Lösungsmittel L, die nach dem Typus des Daniellelements gebaut sind, ergibt sich die E. K. zwischen zwei Metallen M_1 und M_2, umspült von den betreffenden Lösungen mit der Ionenkonzentration c_1 und c_2 — bei Vernachlässigung des Diffusionspotentials — bekanntlich nach Nernst zu:

$$E_L = \frac{RT}{m} \ln \frac{C_{1,L}}{c_1} - \frac{RT}{m} \ln \frac{C_{2,L}}{c_2}.$$

Das Diffusionspotential ist seinerseits durch die Planck-Nernstsche Formel gegeben.

Da nach (1):

$$C_{1,L} = C_{1,W} k_{K_1}^{L-W} \quad \text{und:} \quad C_{2,L} = C_{2,W} k_{K_2}^{L-W},$$

so ist:

$$\frac{C_{1,L}}{C_{2,L}} = \frac{C_{1,W}}{C_{2,W}} \cdot \frac{k_{K_1}^{L-W}}{k_{K_2}^{L-W}}, \tag{7}$$

[1]) Die Funktion $\varphi(x)$, in welcher die Art der Abhängigkeit der Konzentration des Elektrolyten innerhalb der Übergangsschicht von der Zusammensetzung der letztern zum Ausdrucke gelangt, bringt in das hier behandelte Problem zunächst eine ähnliche Unbestimmtheit, wie sie bekanntlich auch bei der Bestimmung der Potentialdifferenz zwischen (gleichphasigen) Lösungen verschiedener Elektrolyte prinzipiell auftritt (M. Planck, Wied. Ann. **40**, 561. 1890). Des weitern wird eine Prüfung der Theorie erst durch systematische Untersuchung der Überführungszahlen, der Löslichkeit und der elektrolytischen Dissociationsverhältnisse des betreffenden Elektrolyten in ihrer Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnisse der bezüglichen Lösungsmittelkomponenten ermöglicht sein. — Funktioniert der Elektrolyt im ganzen Bereich des Systems als Bodenkörper, so gibt obige Formel die E. K. gleich Null, wie dies ja aus thermodynamischen Gründen notwendig zutreffen muss.

wo der Index W sich auf wässerige Lösungen bezieht, und k_{K_1} und k_{K_2} die spezifischen Verteilungskoeffizienten der M_1- und M_2-Ionen zwischen L und Wasser bedeuten.

Bei gleicher Ionenkonzentration, also unter übereinstimmenden Verhältnissen, ist somit der Unterschied der E. K. zwischen gleichen Metallen in verschiedenen Lösungsmitteln L und W:

$$E_L - E_W = \frac{RT}{m} \ln \frac{k_{K_1}^{L-W}}{k_{K_2}^{L-W}}.$$

Somit sehe ich keinen Grund für die auch jüngst[1]) wieder geäusserte Vermutung, dass die relative Stellung der Metalle in der Spannungsreihe oder, mit andern Worten, das Verhältnis der elektrolytischen Lösungstensionen unabhängig vom Lösungsmittel ist. Dies wäre nur der Fall, wenn der spezifische Teilungskoeffizient der (Metall-) Ionen zwischen Lösungsmittel L und Wasser oder allgemein zwischen zwei Lösungsmitteln für sämtliche Ionen gleich gross wäre, was sicherlich nicht zutrifft. Sind π_W und π_L die elektrolytischen Potentiale desselben Elements, bezogen auf die gleiche, nur hinsichtlich des Lösungsmittels angepasste Nullelektrode, so lässt im Gegenteil die Beziehung:

$$\pi_L = \pi_W + \frac{RT}{m} \ln k_K + \text{konst.}$$

eine Verrückung der Stellung der einzelnen Potentiale in verschiedenen Lösungsmitteln, die auch sehr wohl bis zum Stellungswechsel führen kann, geradezu voraussehen. Die Konstante konst. ist nur von der Wahl der Nullelektrode abhängig.

Das Verhältnis der **absoluten** Lösungstensionen eines Elements in wässeriger und nichtwässeriger Lösung ist, soweit ich sehen kann, einwandsfrei zurzeit **nicht** bestimmbar, denn diese Bestimmung läuft hinaus auf die Ermittlung der spezifischen Teilungskoeffizienten der Ionen, deren Grösse sich bekanntlich unserer Kenntnis bislang entzieht. Selbstverständlich führt auch der in offenbarer Verkennung der hier massgebenden Gesichtspunkte mehrfach eingeschlagene Weg der algebraischen Addition der in wässeriger und nichtwässeriger Lösung gegen **dieselbe** Normal-(Kalomel-)Elektrode gemessenen Einzelpotentiale in keiner Weise zum Ziele; denn die so erhaltenen Potentiale geben, wie schon betont, nur Aufschluss über die entsprechenden Überführungsarbeiten, deren rechnerische Auswertung überdies durch die Zwischenschaltung der Kalomelelektrode zwischen die beiden Phasen ausserordentlich erschwert ist.

---

[1]) Sackur, Z. f. Elektroch. **11**, 385 (1905).

Wohl aber ist — durch m-Wertigkeit vorausgesetzt — das Verhältnis der spezifischen Teilungskoeffizienten zweier Kationen, bzw. Anionen, das eben identisch ist mit dem Verhältnisse der bezüglichen relativen Lösungstensionen, naturgemäss auf vom elektrischen Wege unabhängige Weise festlegbar. Verteilen wir etwa zwei Elektrolyte mit verschiedenem Kation M_1 und M_2, aber mit gleichem Anion zwischen zwei Lösungsmittel L und W, so ist:

$$k_{K_1} k_A = \frac{K_{1,L}}{K_{1,W}} k_1$$

und:

$$k_{K_2} k_A = \frac{K_{2,L}}{K_{2,W}} k_2$$

und daher:

$$\frac{k_{K_1}}{k_{K_2}} = \frac{K_{1,L}\, K_{2,W}}{K_{1,W} K_{2,L}} \frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{m}{RT}(\pi_{1,L}-\pi_{1,W})},$$

sofern die M_2-Elektrode als Bezugselektrode angenommen wird.

Zur Prüfung der in den vorangehenden Darlegungen gegebenen Beziehungen ist das in der Literatur vorliegende, ziemlich erhebliche Versuchsmaterial, das elektromotorische Verhalten der Metalle (und Metalloide) in nichtwässeriger Lösung betreffend, nur in sehr geringem Masse verwertbar. Der Grund hiervon ist ein doppelter: er liegt einerseits in der noch vielfach mangelnden Kenntnis der elektrolytischen Dissociationsverhältnisse in derartigen Systemen, anderseits aber auch in teilweiser Ausserachtlassung der theoretischen Gesichtspunkte bei Anstellung und Diskussion der bezüglichen Experimentaluntersuchungen. Ich hoffe, auf diesen Gegenstand noch in anderm Zusammenhange zurückzukommen.

Wien, im Juni 1906.

Über die Absorptionsspektra der seltenen Erden.

Von

Abraham Langlet.

(Mit einer Tafel und einer Figur im Text)

Vor einigen Jahren veröffentlichte ich eine Untersuchung über die Absorptionsspektra der seltenen Erden[1]. Die Abhandlung enthielt nur einige Beobachtungen über die Änderungen, denen das Absorptionsspektrum der Praseodymsalzlösungen bei verschiedenen Konzentrationen und Lösungsmittel unterliegt, und es war meine Absicht, die Arbeit mit umfangreichem Material fortzusetzen. Die ausführliche Untersuchung, welche kurz vorher Liveing[2] über denselben Gegenstand publiziert hatte, war mir damals unbekannt. Da sie später durch Referate zugänglicher geworden war, hielt ich die experimentelle Fortsetzung meiner Arbeit für ziemlich zwecklos, obgleich die theoretischen Schlussfolgerungen, die Liveing aus seinen Beobachtungen zieht, mir nicht berechtigt erschienen. Ich fühlte mich umso weniger veranlasst, die Untersuchung zu verfolgen, als in den nächsten Jahren mehrere Abhandlungen veröffentlicht wurden, die sich mit demselben Thema beschäftigten.

Allein die Ansichten über die Ursachen der beobachteten Erscheinungen erwiesen sich als sehr verschieden. Der Ansicht Ostwalds, dass die Absorptionsspektra der verdünnten Lösungen von den Ionen stammen, sind bekanntlich mehrere Forscher entgegengetreten. Neuerdings lehnt sie auch H. Kayser in seinem Handbuch der Spektroskopie mit „Bedauern" ab. Da meine oben genannte Untersuchung, soweit ich es übersehen kann, entschieden zugunsten der Ostwaldschen Hypothese spricht, und die spätern Beobachtungen über die Spekra der seltenen Erden grossenteils an sehr unreinem Material ausgeführt worden sind, habe ich mich entschlossen, meine Untersuchung wieder aufzunehmen und namentlich die optischen Beobachtungen, wenn nötig, mit physikalisch-chemischen Bestimmungen zu verbinden.

---

[1] Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handl. **26**, 2, Nr. 2.
[2] Trans. Cambr. Phil. Soc. **18**, 298.

Bevor ich zu meiner eigenen Arbeit übergehe, möchte ich die wichtigsten Ergebnisse früherer Untersuchungen auf diesem Gebiet kurz referieren.

Der erste, welcher eingehende und systematische Beobachtungen über die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für die Salze der seltenen Erden ausgeführt hat, ist wohl G. D. Liveing (a. a. O.)[1]. Er hat eine sehr vollständige Reihe von Beobachtungen durchgeführt über die Änderungen, welche in den Absorptionsspektren der „Didym"- und Erbiumsalze durch Verdünnen oder durch verschiedene Lösungsmittel bei unveränderter optischer Dicke hervorgerufen werden. Gegen seine experimentellen Resultate kann man nur das eine einwenden, dass die untersuchten Erden sehr unrein gewesen sind.

Da die Didymkomponenten nicht getrennt worden sind, ist das Didymmaterial gewiss ziemlich reich an Lanthan gewesen. Die von ihm benutzte, sogenannte Erbinerde enthielt ohne Zweifel weit mehr Yttria als Erbinerde, da die reproduzierten Spektra, obgleich angeblich bei ungemein stärkerer optischer Dicke aufgenommen, als wie sie von mir angewandt worden war, schwächer sind[2]. Dieser Umstand ist, wie ich später zeigen werde, nicht ohne Einfluss auf die Lage der Streifen. Die Ergebnisse der Untersuchung führen den Verfasser zu einer Hypothese, welche hier etwas ausführlicher erörtert werden soll, da sie sich anscheinend der Gunst einer Autorität[3]) auf diesem Forschungsgebiet erfreuen darf.

Die beobachtete Ähnlichkeit der Spektra der verdünnten Lösungen verschiedener Salze würde für die Ostwaldsche Theorie sprechen, wenn nicht die für das Chlorid festgestellte Gültigkeit des Beerschen Gesetzes ihr widerspräche. Die wichtigste Ausnahme machte das Nitrat, welches in konzentrierter Lösung, wie auch von anderer Seite gezeigt worden ist, ein etwas diffuseres Spektrum gibt, und dieser Unterschied wird bei steigender Konzentration noch ausgesprochener[4]). Steigerung

---

[1]) Die ausgezeichneten und auf dem Gebiet der Spektraluntersuchung der seltenen Erden epochemachenden Arbeiten von S. Forsling können nicht mitgerechnet werden, weil dieser Forscher zwar mit verschiedenen Konzentrationen, aber bei konstanter Schichtdicke gearbeitet hat, und somit eine Prüfung des Beerschen Gesetzes ausgeschlossen war.

[2]) Z. B. Tafel 13 der angeführten Arbeit, wo die angewandte optische Dicke 38 mm von einer Lösung mit 2·67 (!) g-Mol pro Liter ist. Ich habe mit 100 mm und $^1/_{10}$ g-Mol, demnach etwa zehnmal geringerer optischer Dicke gearbeitet und doch ein kräftigeres Spektrum erhalten. [3]) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie 3, 121. [4]) Die schon von Bunsen beobachtete Verschiebung der Banden tritt in Liveings Photographien nicht hervor.

der Temperatur macht bei den Nitraten die Banden noch weniger scharf, als es die erhöhte Konzentrierung tut, ebenso Zusatz von Salpetersäure.

Die Abwesenheit jeder Schwächung beim Zusatz von Säuren und die Tatsache, dass Temperaturerhöhung keinen Zuwachs der Intensität wahrnehmen lässt, scheinen Liveing „go a long way to negative the supposition that the bands are produced bei the metallic ions". Ostwalds Theorie reiche somit nicht aus, um die Erscheinungen zu erklären. Dafür stellt Liveing die Hypothese auf, dass die beobachtete Ähnlichkeit der Spektra von verdünnten Lösungen verschiedener Salze darauf zurückzuführen sei, dass ein kontinuierlicher Austausch der negativen Bestandteile zwischen den Molekeln stattfinde, und dass die Absorption ausschliesslich durch die Metallatome in dem kurzen Zeitraum bewirkt werde, in dem sie frei sind. Dieser Umstand erkläre die Identität der Spektra von Salzen mit verschiedenen negativen Bestandteilen. Die geringen Abweichungen bei konzentrierten Lösungen gewisser Salze sei dem Einfluss der vorläufig nicht dekomponierten Salzmolekeln — welcher Einfluss mit der Masse zunimmt — zuzuschreiben und ebenso der Abkürzung der Zeit des Freiseins, welche die negative Teilmolekel — ebenfalls seiner Masse proportional — verursacht. In welcher Hinsicht die Teilmolekeln von den Ionen verschieden seien, ist allerdings nicht angedeutet. Die Änderungen der Nitratspektren beim Zusatz von Salpetersäure wird dadurch erklärt, dass der Zusammenstoss der Salzmolekeln mit den Säuremolekeln eine ähnliche Wirkung hervorbringe wie der Zusammenstoss der Salzmolekeln untereinander, woraus die beobachtete Ähnlichkeit der Spektra der konzentrierten und der mit Salpetersäure versetzten verdünntern Lösungen sich erklären.

Man wird dem Verfasser gewiss nur gerecht, wenn man annimmt, dass diese Theorie nur aus der Schwierigkeit entsprungen ist, die gewonnenen Resultate mit der Ostwaldschen Auffassung zu vereinigen.

Aber diese Schwierigkeit liegt bei Liveing durchaus in einem Missverstehen der genannten Hypothese, wie auch Ostwald[1]) gezeigt hat. Da man wohl zu der Annahme berechtigt ist, dass Liveing nach dem Beseitigen dieses Missverständnisses seine Hypothese nicht ernstlich würde diskutieren wollen, ist dieselbe hier nur deshalb erörtert worden, weil sie von Kayser (a. a. O. S. 121) lebhaft unterstützt wird. In der Tat hat Liveing keine Beobachtung angeführt, welche sich nicht mit der Ostwaldschen Hypothese vereinigen lässt, wenn auch die Untersuchung — die festgestellte Identität der Spektra von ver-

---

[1]) Diese Zeitschr. **39**, 240 (1902).

dünnten Salzlösungen derselben Erde ausgenommen — keinen direkten Beweis dafür liefert. Auf einzelne Tatsachen der Untersuchung werde ich später zurückkommen.

Nach Liveing hat Purvis[1]) über denselben Gegenstand eine Untersuchung veröffentlicht. Gegen das von ihm benutzte Material muss das Gleiche bemerkt werden, was gegen das von Liveing benutzte eingewandt worden ist. Die „Didym"- und Erbiumsalze enthielten angeblich zwar als einzige Verunreinigung eine Spur von Yttria. Die Didymsalze müssen aber aus oben erwähnten Gründen stark lanthanhaltig gewesen sein, und ein Blick auf die reproduzierten Erbiumspektren zeigt, dass die Erde sehr unrein gewesen ist[2]). Seine Beobachtungen, welche wenig umfangreich sind, führen Purvis zu der Ansicht, dass die verschiedenen Elemente, „which compose the molecules (!) of Didymium and Erbium, form different complex groupings with nitric acid than with hydrochloric acid and that this complexity is broken down, when the concentrated solutions are diluted". Diese etwas sonderbare Hypothese sollte die Abweichungen vom Beerschen Gesetz bei den Nitratlösungen erklären. Ich halte es für ganz unnötig, diese Theorie näher zu diskutieren, da das Praseodym, dessen grundstoffliche Natur wohl jetzt nicht mehr bezweifelt wird, dieselbe Erscheinung gibt. Übrigens bestätigt Purvis die Identität der Spektra von verdünnten Lösungen des Nitrats und Chlorids derselben Erde und stellt fest, dass die konzentrierten Chloridlösungen von Didym und Erbium Absorptionsspektra geben, welche mit den der verdünnten Lösungen identisch seien, was durchaus falsch ist, wie ich später zeigen werde.

In neuester Zeit hat Aufrecht[3]) eine Untersuchung über die Absorptionsspektra einiger Praseodymsalze in verschiedenen Konzentrationen und Lösungsmitteln veröffentlicht. Seine Arbeit unterscheidet sich vorteilhaft von den oben erwähnten dadurch, dass ein beinahe einheitliches Material zur Untersuchung gekommen ist, und dass vergleichende Beobachtungen über den molekularen Zustand der Lösungen der spektralen Untersuchung parallel angestellt wurden. Leider sind die Spektra nur okular beobachtet worden, und die Messungen der diffusen Grenzen,

---

[1]) Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**, 206.

[2]) Es ist nicht leicht, sich aus den reproduzierten Spektren eine Vorstellung über die annähernde Menge der Erbinerde zu bilden. Dass diese Erde nur ein Bruchteil des angewandten Materials ausmacht, ist aber sicher. Vielleicht ist der Erbiumgehalt nicht grösser als bei Liveings Erbinerde. Vergl. Anmkg. S. 625.

[3]) Die Lichtabsorption von Praseodymlösungen im Zusammenhang mit ihrem Dissociationszustande in Lösung. Dissert. Berlin 1904.

obwohl mit aller Sorgfalt ausgeführt, konnten nicht die erforderliche Genauigkeit erreichen, um kleine Verschiebungen in den Spektren erkennen zu lassen. Besonders bei sehr konzentrierten Lösungen wächst die Schwierigkeit, exakte Messungen zu machen derart, dass Aufrecht auf die Untersuchung solcher Lösungen verzichten musste. Zugleich musste er auch die Methode aufgeben', welche nach meiner Ansicht allein zum Ziel führen kann: das Beobachten bei konstanter optischer Dicke. Die Messungen im Spektrum des Praseodymchlorids führen den Verfasser zu der Ansicht, dass er auf diesem Wege nicht fortkommen könne, weil die Untersuchung nur die völlige Identität der Spektra bei erhaltener optischer Dicke feststelle. Diese, wie ich später zeigen werde, irrige Beobachtung wird veranlasst einmal durch die zu geringe Konzentration der stärksten Lösung, sodann durch die ausserordentliche Schwierigkeit, kleine Unterschiede durch Messungen festzustellen. Auch sind die Änderungen beim Chlorid weniger gut ausgeprägt als beim Nitrat.

Die von Aufrecht angewandte Methode besteht darin, dass die Messungen bei verschiedenen Konzentrationen aber bei konstanter Schichtdicke geschehen. Dabei ergibt sich, dass die Absorptionsstreifen, welche beim Verdünnen der konzentrierten Lösungen sowohl ihre Intensität als auch ihre Breite vermindern, von der Verdünnung $v = 8 - 64$ (Liter pro g-Äquivalent) ab nur an Intensität einbüssen, die Breite jedoch bis zum Verschwinden konstant halten. Diese Konstanz tritt am frühesten beim Chlorid ein ($v = 8$) am spätesten beim Acetat ($v = 32 - 64$). Bei der letzten Verdünnung zeigen die vier untersuchten Salze — Chlorid, Nitrat, Sulfat und Acetat — völlige Identität, was jedenfalls schon früher mehrmals festgestellt wurde. Noch mehr als diese Identität ist für Aufrecht die erst bei grössern Verdünnungen auftretende, konstante Breite der Streifen der entschiedendste Beweis für die Richtigkeit der Ostwaldschen Anschauung. Gegen diese Schlussfolgerung kann aber der wichtige Einwand gemacht werden, dass keine vergleichende Untersuchung über die Wirkung abnehmender Schichtlänge bei konstanter Konzentration vorgenommen worden ist. Nur wenn durch eine solche gezeigt würde, dass keine Konstanz der Streifenbreite bei einer Dicke erreicht wird, die optisch den Verdünnungen $v = 8$, bzw. $v = 64$ bei der von Aufrecht benutzten Dicke von 10 cm entspricht, kann man der Aufrechtschen Hypothese beitreten, dass die beobachtete Unveränderlichkeit der Streifenbreite beim Verdünnen der chemischen Unveränderlichkeit bei praktisch vollständiger Dissociation entspricht. Sollte es dagegen herauskommen, dass auch durch das Ver-

kürzen der Schichtdicke eine solche Konstanz der Streifenbreite sich einstellt — und dies ist, wie ich später zeigen werde[1]), der Fall —, dann ist die Erscheinung eine ausschliesslich optische und hat nichts mit der Ostwaldschen Hypothese zu tun.

Mehrere andere Forscher, welche sich mit dem Einfluss der Lösungsmittel usw. auf die Lichtabsorption von Lösungen beschäftigten, haben auch einige Beobachtungen über das Verhalten der seltenen Erden gemacht. Ich muss jedoch darauf verzichten, diese Arbeiten wie auch ältere über die seltenen Erden hier zu erörtern[2]), umso mehr als sie — sofern es die genannten Erden betrifft — keine für die Theorie wichtige Beobachtungen enthalten. Die erwähnten Verfasser vertreten auch die wichtigsten theoretischen Anschauungen über das Verhältnis zwischen dem molekularen Zustand und den Absorptionsspektren der seltenen Erden, welche Anschauungen etwa folgendermassen zusammengefasst werden können:

Liveing weist die Dissociationstheorie offenbar wegen eines Missverständnisses entschieden zurück und stellt eine ziemlich verwickelte Hypothese auf. Purvis erklärt die Unterschiede in den Absorptionsspektren, welche bei Änderungen der Konzentration beobachtet worden sind, als durch Komplexbildung bewirkt; Aufrecht schliesst sich der Ostwaldschen Auffassung an und glaubt, einen Beweis für diese in dem Konstantwerden der Streifenbreiten bei hinreichender Verdünnung gefunden zu haben; der Beweis ist, wie ich hervorgehoben habe, ganz illusorisch. Kayser tritt der ganzen Hypothese der Ionenspektra bestimmt entgegen und will einen speziellen Beweis dagegen in den spektralen Erscheinungen bei den seltenen Erden sehen. Endlich hat Ostwald mehrmals betont, dass die experimentellen Ergebnisse meistens zugunsten seiner Theorie sprechen.

Es kann nicht oft genug hervorgehoben werden, dass jeder Einwand gegen die Ansicht, dass die Absorptionsspektra der verdünnten Lösungen von Elektrolyten Ionenspektra sind, auch ein Verleugnen der ganzen Dissociationstheorie ist. Denn wenn nicht die Ionen in einer Lösung, welche so gut wie nur solche enthält, die Absorption bewirken, was tut es dann? Nicht die undissociierte Substanz, denn diese ändert ihre relative Menge sehr stark durch Konzentrationsänderungen, bei welchen das Beersche Gesetz noch streng gilt.

---

[1]) Es war dies auch a priori wahrscheinlich, denn bei den von Aufrecht benutzten Konzentrationen gilt das Beersche Gesetz beinahe streng.

[2]) Vollständigeres Literaturverzeichnis findet sich in H. Kaysers Handbuch der Spektroskopie 3.

Die Untersuchung, welche ich vor einigen Jahren a. a. O. über die Absorptionsspektra der Praseodymsalze veröffentlichte, hatte mich zu der Ansicht geführt, dass alle Änderungen im Spektrum, die bei konstanter optischer Dicke beobachtet wurden, lediglich durch die Änderung des Dissociationszustandes erklärt werden könnten. Der Zweck dieser Abhandlung ist ein Versuch, die Richtigkeit der Ostwaldschen Hypothese hinsichtlich der Absorptionsspektra der seltenen Erden darzulegen.

Da die Untersuchungen Liveings bei künstlichem Licht ausgeführt worden sind, und somit kein genauer Vergleich zwischen den verschiedenen Spektrogrammen durchgeführt werden kann, anderseits die Messungen Aufrechts nicht genügend scharf erscheinen, um die geringen Änderungen sicher erkennen zu lassen, habe ich es für nötig gehalten, einige neue Beobachtungen unter solchen Umständen anzustellen, dass die Ergebnisse miteinander unmittelbar vergleichbar sind, und auch kleine Unterschiede hervortreten lassen.

Dieses Ziel habe ich durch photographische Aufnahmen mittels Sonnenlichts zu erreichen versucht. Die mit aufgenommenen Fraunhoferschen Linien gestatten eine genaue Superposition der Abdrucke, wodurch sehr geringe Verschiebungen der Absorptionsgrenzen auch dann noch wahrgenommen werden, wenn sie im gleichen Masse alle Grenzen betreffen. Da Liveing und Purvis (und mehrere andere) sehr unreines Material angewandt haben, und es durchaus nicht aufgeklärt ist, in welchem Grade die in beträchtlichen Mengen anwesenden farblosen Erden das Spektrum beeinflussen können, habe ich grosses Gewicht darauf gelegt, dass ein möglichst reines Material zur Verwendung kam. Ich habe mich daher auf die Praseodym- und Erbiumverbindungen beschränkt. Von Herrn Dr. C. v. Schéele wurde mir ein genügend reines Praseodymdioxyd, das nur Spuren von Lanthan enthielt und völlig neodymfrei war, zur Verfügung gestellt. Die Erbinerde war ebenfalls sehr rein, jedenfalls die reinste, welche jemals dargestellt wurde; sie war mir von Herrn Prof. P. T. Cleve übermittelt worden und hatte ihm als Material für seine Arbeit über die Erbinverbindungen gedient.

Der Apparat, welcher mir zu den photographischen Aufnahmen der Absorptionsspektra diente, war sehr einfach. Da ich keinen Spektrographen besitze, habe ich den Apparat aus Holz und Karton zusammengesetzt. Als Spalt diente der Vorderteil eines Vogelschen Taschenspektroskopes, dessen geradsichtiger Prismakörper der lichtzerstreuende Teil meines Instruments wurde. Zwischen Spalt und Prisma wurde ein Goerzscher Doppelanastigmat ($F:8$) mit 18 cm Brennweite eingesetzt.

Bei dieser Anordnung wurden die Fokusdifferenzen der verschiedenen Strahlen so klein, dass es bei einiger Abblendung der Linse leicht gelang das Spektrum beinahe von *D* bis *G* ziemlich scharf aufzunehmen. Objektiv, Prismakörper und Kassettenhalter wurden natürlich sorgfältig befestigt, so dass ihre Stellung während der Untersuchung unverändert war. Obgleich diese einfache Einrichtung hinsichtlich Präzision und Handlichkeit viel zu wünschen übrig lässt, und die damit hergestellten Spektralbilder vom photographischen Standpunkt aus stark kritisiert werden können, so glaube ich doch, dass diese ein hinreichend genaues Bild geben können über einige der Änderungen, welchen die Spektra der untersuchten Verbindungen unterliegen. Ich habe die photographische Reproduktion über einen so grossen Teil des Spektrums ausgedehnt wie mit Äthylenrotplatten und dem benutzten optischen System möglich war. Durch Farbenfilter habe ich die ungleichmässige Empfindlichkeit zu kompensieren versucht, um ein dem okular beobachteten Spektrum möglichst ähnliches Bild zu erhalten. Auch habe ich versucht, die Aufnahmen bei gleicher Temperatur und natürlich auch bei gleicher Beobachtungszeit zu machen. Die täglichen Änderungen in der aktinischen Intensität des Sonnenlichtes konnten nicht ausgeglichen werden, aber die Ungleichmässigkeiten, welche dadurch oder durch andere Umstände bewirkt worden sind, können keinen so grossen Einfluss auf die Intensität der Streifen ausüben, dass die Vergleichung der Spektra in nennenswertem Grade erschwert wird.

Ausser durch photographische Aufnahmen habe ich die Absorptionsspektra in vielen Fällen auch okular beobachtet, bzw. gemessen. Ich habe mich dabei eines Spektroskops mit zwei feststehenden Flintglasprismen von 60° und sehr guter Kreisteilung bedient, welches dem hiesigen physikalischen Laboratorium gehört. Die Messungen sind zum Teil schon publiziert worden[1]).

Zunächst habe ich eine Messung der Grenzen der Praseodymbande 482 $\mu\mu$ bei konstanter Konzentration aber wechselnder Schichtdicke unternommen. Aufrecht glaubt, wie oben erwähnt wurde, durch die Entdeckung der beim Verdünnen eintretenden Unveränderlichkeit der Breite dieses Streifens bewiesen zu haben, dass die Absorption der verdünnten Lösungen nur durch die Ionen, die der konzentrierten aber — mit grösserer und veränderlicher Breite dieses Streifens — auch durch die nichtdissociierte Substanz bewirkt werde. Wenn diese Auffassung die richtige wäre, dann sollte das Beersche Gesetz für diesen

---

[1]) Bihang till K. Vet. Akad. Handl. 26, Nr. 2.

Streifen natürlich garnicht gelten. Bei hinreichend verdünnten Lösungen sollte wohl erhöhte Konzentration, nicht aber Verlängerung der Schicht die Breite der Streifen vergrössern, denn durch diese kann natürlich nicht eine solche Änderung des molekularen Zustandes der Lösung bewirkt werden wie durch jene. Um dies zu entscheiden, habe ich die Grenzen der Bande 482 $\mu\mu$ bei verschiedenen Schichtdicken einer und derselben Lösung gemessen, und zwar so, dass für jede Konzentration, für welche Aufrecht bei 100 mm Schichtdicke die Lagen der Grenzen bestimmt hat, eine entsprechende Schichtlänge benutzt wurde, so dass die optischen Dicken in beiden Fällen gleich gross waren. Die genannte Lösung enthielt $^1/_{24}$ g-Äquivalent $PrCl_3$ pro Liter und entspricht bei der von Aufrecht angewandten Schichtdicke von 10 cm einer Verdünnung $v = 24$. Bei der grössten von mir untersuchten Schichtlänge, 120 cm, hatte die Schicht mithin dieselbe optische Dicke wie Aufrecht mit 10 cm und $v = 2$ erhielt. Ich gebe unten die von Aufrecht und mir bei gleicher optischer Dicke erhaltenen Werte der Grenzen in Wellenlängen.

Aufrecht		Verf.	
v	$\mu\mu$	l	$\mu\mu$
2	486·2—479·9	120 cm	486·0—480·0
3	—	80 „	484·7—479·9
4	485·1—480·3	60 „	483·5—479·9
6	—	40 „	482·9—480·0
8	483·3—480·1	30 „	482·5—480·1
12	—	20 „	482·4—480·2
16	483·3—480·8	15 „	482·4—480·2

V 16 14 12 10 8 6 4 2 — l 15 17 20 24 30 40 60 120

486 485 484 483 482 481 480 479 $\mu\mu$

In der Figur, welche eine graphische Darstellung obiger Tabelle ist, habe ich Verdünnung (v), bzw. Schichtlänge (l) als Ordinaten, die Wellenlängen als Abszissen aufgetragen[1]. Die ausgezogene Linie bezeichnet somit die Grenzen der Bande 482 $\mu\mu$ bei abnehmender Schichtlänge nach meinen Messungen, die punktierte dagegen die Grenzen bei konstanter Schichtdicke und abnehmender Konzentration. Die Produkte von Schichtlängen und Konzentrationen (die optischen Dicken) sind für die beiden Kurven bei gleichen Ordinaten gleich gross. Die annähernde Übereinstimmung der beiden Beobachtungsserien tritt sowohl aus der Figur, wie auch aus der Tabelle unmittelbar hervor. In beiden Fällen ziehen sich die Streifen bei zunehmender, optischer Verdünnung zusammen, um bei $v = 8 - 16$, resp. $l = 30 - 15$ konstante Breite anzunehmen. Die Verbreiterung des Bandes 482 $\mu\mu$ tritt demnach sowohl bei Vergrösserung der Konzentration, wie bei entsprechender Verlängerung der Schicht ein. Sie ist daher als eine rein optische Erscheinung zu bezeichnen und kann daher durchaus nicht als ein Beweis für die Ostwaldsche Hypothese dienen. Vielleicht könnte man in dem nicht völlig gleichen Gang der beiden Kurven einen solchen Beweis sehen wollen. Allein die Beobachtungsfehler bei der Bestimmung der diffusen Grenzen sind viel grösser als der genannte Unterschied, und die Verschiebung nach grössern Wellenlängen, welche Aufrechts Messungen andeuten, sind gewiss nur durch fehlerhafte Tarierung der Trommelskala bewirkt. Denn gerade in diesem Teil des Spektrums weichen die Messungen Aufrechts von denen von Forsling und andern um etwa 0·8 $\mu\mu$ ab (Aufrecht, angef. Arbeit, Seite 30). Ich habe überdies schon früher gezeigt[2], dass bis zu einer Konzentration von $^1/_{10}$ g-Molekel ($v = {}^{10}/_3$) das Beersche Gesetz für Praseodymnitratlösungen genau gilt.

Da auf dem von Aufrecht eingeschlagenen Wege offenbar nichts zu gewinnen ist, habe ich die spektroskopische Untersuchung der Praseodymsalze bei konstanter Schichtdicke wieder aufgenommen, und zwar unter Bedingungen, bei denen der molekulare Zustand der Verbindungen sehr verschieden sein musste. Der Grund dafür, dass ich nach Liveings und Purvis ausführlichen Untersuchungen solche Beobachtungen noch für notwendig gehalten habe, ist oben erwähnt.

Die Resultate der Untersuchung liegen in der Fig. I der Tafel vor. Sie

[1] Die von Aufrecht beigelegte Zeichnung habe ich nicht anwenden können, da die Abszissen in Trommelteilen des Instruments, nicht in Wellenlängen ausgedrückt sind. Zudem stimmt die eingetragene Kurve nicht mit der Tabelle überein.

[2] Bihang till K. Sv. Vet. Akad. Handl. **26**, II, Nr. 2, S. 8.

gibt die Absorptionsspektra einiger Praseodymsalzlösungen wieder, deren Konzentration und Schichtlänge so gewählt sind, dass die optische Dicke stets die gleiche ist. Wenn Konzentration, Lösungsmittel und negativer Bestandteil keinen Einfluss auf das Spektrum ausübten, sollten demnach die Spektra untereinander identisch sein. Wie schon früher bekannt, ist dies nicht der Fall, und die reproduzierten Spektra zeigen auch Unterschiede voneinander, welche in einigen Fällen ziemlich beträchtlich sind.

Das Spektrum III gehört einer Praseodymnitratlösung mit $^1/_{10}$ g-Molekel pro Liter und bei 100 mm Schichtlänge. Dieses Spektrum könnte man gewissermassen als „Normalspektrum" bezeichnen; es bleibt, wie mehrmals gezeigt worden ist, bei gegebener optischer Dicke unverändert, mag man den negativen Bestandteil gegen Cl oder SO_4 austauschen, mag man die Schichtlänge bei entsprechender Verdünnung beliebig vergrössern. Es ist demnach sicher das Absorptionsspektrum der Praseodymionen, welche alle Praseodymsalze bei dieser optischen Dicke geben, wenn nur die Lösung hinreichend verdünnt wird. Die Identität der Spektra von verdünnten Lösungen verschiedener Salze derselben Base ist, wenigstens soweit sie die seltenen Erden betrifft, auch von den eifrigsten Gegnern der Ostwaldschen Hypothese kaum bestritten worden. Wohl aber haben diese in der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes einen Umstand gefunden, welcher die Beweiskraft der genannten Erscheinung für die Hypothese vereiteln sollte.

Wie aus der Tabelle, als auch aus frühern Beobachtungen[1]) hervorgeht, gilt indessen das Beersche Gesetz für Praseodymsalze nicht. Das Spektrum II, welches einer 3-molekularen $PrCl_3$-Lösung bei 3·3 mm Schichtlänge angehört, weist einen deutlichen, wenn auch geringen Unterschied gegen das Ionenspektrum auf, — entgegen der Angabe Liveings (für Didymchlorid). Die Änderung, welche ohne die Gegenwart der F-Linie wohl schwer sichtbar wäre, betrifft hauptsächlich die Bande 482 $\mu\mu$, welche verbreitert und nach längern Wellenlängen verschoben erscheint. Der Verbreiterung wegen macht sich die Verschiebung vorzugsweise an dem weniger brechbaren Ende sichtbar. Bei der gleichkonzentrierten Lösung des Nitrats — Spektrum IV — ist eine Verbreiterung der Bande nicht bemerkbar, die Verschiebung aber ist an dem brechbarern Ende beträchtlicher als beim Chlorid. Eine weitere Zurückdrängung der Dissociation durch Lösen in konzentrierten Säuren — Spektrum I, Chlorid in Salzsäure, Spektrum V, Nitrat in Salpeter-

[1]) Verfasser, loc. cit. (auch Liveing für „Didym").

säure — bewirkt ein stärkeres Hervortreten dieser Unterschiede gegen das Normalspektrum. Beim Nitrat — nicht aber beim Chlorid — wird auch der *D*-Streifen beeinflusst; die Grenzen werden bei abnehmender Dissociation diffuser[1]) und auch etwas nach Rot verschoben. Demnach ist nicht nur eine Änderung der Spektren beider Salze bei Änderung des Dissociationsgrades bemerkbar, sondern diese Änderung ist beim Chlorid eine andere als beim Nitrat, was mit Ostwalds Hypothese im Einklang steht.

Das Spektrum VIII der mit 2 Molen Lanthannitrat pro Liter vermischten 0·1 molekularen Praseodymnitratlösung zeigt die Änderung in etwas geringerm Grade als die konzentrierte Lösung des reinen Nitrats; ebenso die mit 5 Molen Ammoniumnitrat versetzte Lösung (Spektrum VII), bei welcher auch eine allgemeine Verbreiterung der Banden bemerkbar ist, was wohl auf molekulare Änderung durch Doppelsalzbildung $[Pr(NO_3)_3 + 4 NH_4NO_3]$ zurückgeführt werden kann. Am meisten weicht das Spektrum VI der Lösung des kristallisierten Nitrats in 96%igem Alkohol von dem Ionenspektrum ab. Die Bande 482 $\mu\mu$ ist hier noch viel weiter nach dem roten Ende verschoben, ebenso die weniger brechbaren Grenzen der übrigen Banden. Für die Banden im Blau ist eine solche Verschiebung bei den früher erwähnten Spektren von weniger dissociierten Lösungen nicht zu beobachten, wenn man nicht Spuren davon in dem Halbschatten, welcher links von der Bande 469 $\mu\mu$ in diesen Lösungen hervortritt, und in den Spektren V und VII sehen wollte.

Die Spektra IX einer ammoniakalischen Praseodymtartratlösung und X einer alkalischen Carbonatlösung, welche Lösungen das Praseodym in der Form komplexer Ionen enthalten, weichen natürlich ganz erheblich vom Ionenspektrum ab. Sehr auffällig erscheint mir die völlige Identität dieser beiden Spektren, welche indessen nur ein Zufall sein mag (vgl. unten).

Da die Praseodymerde eine sehr kräftige Base ist, könnte man annehmen, dass das Nitrat sowohl in der konzentrierten, wie auch in der salpetersauren Lösung noch zum grossen Teil dissociiert sei. Wenn nun die Dissociation in der alkoholischen Lösung sehr gering wäre, könnte der grosse Unterschied zwischen den Spektren erklärt werden, weil dann die Konzentration des nicht dissociierten Salzes in den erstgenannten Lösungen viel zu gering wäre, um die Abweichungen vom

[1]) Bei der okularen Beobachtung kann man auch beim Chlorid eine ähnliche, aber viel geringere Änderung in dem Aussehen dieser Bande wahrnehmen.

Ionenspektrum im allgemeinen hervortreten zu lassen. Nur die grössten Unterschiede, die Verschiebung der Bande 482 $\mu\mu$ und die Unschärfe der *D*-Bande, können sich noch geltend machen.

Man könnte aber auch die beträchtliche Abweichung des Spektrums VI, wie auch die geringern Unterschiede der Spektren, IV und V durch Annahme von Komplexbildung erklären.

Um dies zu entscheiden, habe ich das Molekulargewicht des in Alkohol gelösten Praseodymnitrats bestimmt. Ich stiess dabei auf eine ganz unerwartete Schwierigkeit. Da das wasserfreie Praseodymnitrat nicht als solches abgewogen und in das Siedegefäss eingeführt werden konnte, musste ich mir eine konzentriertere Lösung des Salzes in absolutem Alkohol bereiten, von welcher kleine Portionen in den im Siedegefäss vorhandenen Alkohol — von welchem nach der Siedepunktsbestimmung ein gleiches Volumen abgehoben worden war — eingegossen wurden. Nachdem der erhöhte Siedepunkt beobachtet worden war, wurde der Praseodymgehalt einer abgewogenen Menge der erkalteten Lösung durch Abdampfen und Überführen in Sulfat bestimmt. Diese Operationen boten allerdings keine Schwierigkeiten; dagegen erwies sich die Darstellung des wasserfreien Nitrats als sehr heikel. Cleve gibt freilich an, dass das Didymnitrat bei 170° das Kristallwasser verliere und bei 300° ohne Zersetzung schmelze. Das bei der erstgenannten Temperatur getrocknete Praseodymsalz war aber schon etwas basisch, obgleich das Kristallwasser gar nicht entfernt werden konnte. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es mir durch langes Erhitzen im Luftbade bei 195—200°, zunächst in einem mit trockenen Salpetersäuredämpfen beladenen Luftstrom, dann in trockener Luft, ein Salz zu erhalten, welches, in demselben Gefäss gelöst, nur eine sehr geringe Menge von basischem Salz zurückliess. Erst nach 22stündigem Erhitzen hatte das Salz konstantes Gewicht angenommen. Die Lösung enthielt 6·586 g $Pr(NO_3)_3$ in 50 ccm desselben — mehrmals über Kalk destillierten — Alkohols, welcher zu den Siedepunktsbestimmungen verwendet wurde.

Drei Versuche wurden gemacht, indem nach jeder Bestimmung ein Teil der Flüssigkeit abgepresst und eine entsprechende Menge der Nitratlösung aufgefüllt[1]) wurde. Die abgepresste Flüssigkeit wurde zur

[1]) In Ermanglung eines Siedeapparates habe ich einen gewöhnlichen Beckmannschen Gefrierpunktsapparat angewandt, welchen ich folgendermassen in einen sehr guten Siedepunktsapparat abgeändert habe. Durch den Korkstopfen, welcher das Thermometer trägt, habe ich zwei dünne Glasröhren bis zum Boden geführt, welche unten eingeschmolzene, 0·3 mm dicke, bei durch die Röhren führenden

Bestimmung des Nitratgehalts verwendet. Da Flüssigkeit abgehoben werden musste, nahm die Bestimmung etwas mehr Zeit in Anspruch wie gewöhnlich; es wurden demnach sehr genaue Barometerablesungen gemacht. Folgende Zahlen wurden erhalten:

I. 0·5303 g der abgehobenen Lösung gaben 0·0212 g $Pr_2(SO_4)_3$, 0·0243 g $Pr(NO_3)_3$ in 0·5060 g Alkohol entsprechend. Δ (korr.) = 0·172°.

II. 1·1715 g gaben 0·0763 g $Pr_2(SO_4)_3$, 0·0876 g $Pr(NO_3)_3$ in 1·0839 g Alkohol entsprechend. Δ (korr.) = 0·298°.

III. 1·6968 g gaben 0·1299 g $Pr_2(SO_4)_3$, 0·1457 g $Pr(NO_3)_3$ in 1·5511 g Alkohol entsprechend. Δ (korr.) = 0·335°.

Bei einer mit einem andern Präparat ausgeführten Bestimmung, welche beim Lösen etwas mehr Ungelöstes zurückliess, ergab sich:

IV. 1·3436 g der Lösung gaben 0·0739 g $Pr_2(SO_4)_3$, 0·0848 g $Pr(NO_3)_3$ in 1·2588 g Alkohol entsprechend. Δ (korr.) = 0·240°.

Bei der Berechnung des Molekulargewichts aus diesen Daten könnte es angemessen scheinen, sich der von Muthmann[1]) bei der Bestimmung des Molekulargewichts des Cerchlorids benutzten molekularen Siedepunktserhöhung des Äthylalkohols von 13·0 zu bedienen, welche Zahl eine nicht unbedeutende Dissociation voraussetzt. Da aber bei einem Versuch zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit der Praseodymionen in alkoholischer Nitratlösung diese an dem unerwartet grossen Widerstand der 0·1 molekularen Lösung scheiterte, schien es mir notwendig, eine Bestimmung der Leitfähigkeit der verdünnten alkoholischen Lösung auszuführen, um eine Vorstellung über den Dissociationszustand des Nitrats zu gewinnen. Zu dieser Bestimmung wurde die bei der Molekulargewichtsbestimmung III erhaltene Lösung benutzt, welche mit absolutem Alkohol zu einem Gehalt von 0·1 g-Äquivalent pro Liter verdünnt wurde.

Kupferdrähten gelötete Platindrähte trugen. Die Enden der Platindrähte wurden mittels eines spiralförmig aufgewundenen, 0·1 mm dicken, etwa 15 cm langen Platindrahts verbunden. Über die Platinspirale, welche nur 3—5 mm vom Boden entfernt war, wurden gereinigte Tariergranaten oder auch Quarz in groben Körnchen 2—3 cm hoch geschichtet. Das Gefäss wurde — mit Ausnahme einer engen Spalte — mit Watte umwickelt und ein etwas weiteres, unten zugeschmolzenes Rohr hinaufgeschoben. In dem seitlichen Rohrstutzen wurde ein kleiner Rückflusskühler angebracht, welcher die verdampfende Flüssigkeit ohne Tropfenbildung zurückfliessen liess. Das Ganze wurde in das weitere Gefäss des Gefrierapparates gesetzt, in welchem absoluter Alkohol, durch eine kleine Flamme erhitzt, ohne Rückfluss siedete. Die Platinspirale wurde mit Beleuchtungsstrom von 110 Volt geheizt; als Vorschaltwiderstand dienten zwei parallel eingeschaltete gewöhnliche Glühlampen. Die Konstanz des Siedepunkts war eine vorzügliche; eine Änderung der Stromstärke um 50% bewirkte keine messbare Änderung des Siedepunktes.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1829.

Die Leitfähigkeit dieser Lösung war:

$$\varkappa = 0.000141$$

was einer äquivalenten Leitfähigkeit von 1·41 entspricht.

Eine so geringe Leitfähigkeit könnte man wohl kaum erwarten, obgleich frühere Untersuchungen[1]) eine sehr grosse Herabsetzung der Leitfähigkeit der Nitrate in Äthylalkohol mit wachsender Atomwertigkeit des Kations dargetan haben.

Praktisch ist die Praseodymsalzlösung demnach völlig undissociiert, und man hat bei der Berechnung des Molekulargewichts die Konstante 11·5 zu benutzen. Aus den erwähnten Bestimmungen ergeben sich folgende Zahlen:

Versuch	*M*
I.	321
II.	312
III.	322·5
IV.	323

Das Molekulargewicht des Praseodymnitrats ist 326, die Übereinstimmung demnach sehr befriedigend. Die $^1/_{10}$ äquivalente Lösung ist somit eine Lösung des unveränderten Salzes[2]), welcher Umstand den grossen Unterschied zwischen den Spektra der konzentrierten (bzw. der salpetersauren) Lösung und der alkoholischen erklären könnte. Die Erklärung durch Bildung von komplexen Molekeln ist jedenfalls ausgeschlossen.

Obschon bei den Untersuchungen der Spektra der „Didym“- und Praseodymsalze — meinen sowohl als frühern — keine Erscheinung beobachtet worden ist, die nicht mit Ostwalds Hypothese im Einklang gebracht werden kann[3]), so ist es doch nicht zu leugnen, dass ein positiver Beweis für die Theorie aus dem Studium der Praseodymspektra kaum zu erwarten ist, und ebensowenig kann man dies von den übrigen,

---

[1]) z. B. Völlmer, Wied. Ann. **52**, 328.

[2]) Nachdem die geringe Dissociation der alkoholischen Lösung festgestellt wurde, ist obige Molekulargewichtsbestimmung ein neuer Beweis für die von Wyrouboff (Bull. de la Soc. franç. de Miner. **19**, Nr. 7, 67) angefochtene Dreiwertigkeit des Praseodyms.

[3]) Kayser (Handbuch der Spektroskopie III) bemerkt, dass die von Liveing untersuchte Änderung der Didym- und Erbiumspektra mit der Temperatur nicht zugunsten der Ostwaldschen Theorie sprechen. „Die Wirkungen (gesteigerter Temperatur) deuten durchaus nicht auf eine Zunahme der absorbierenden Ionen“. Warum sollte man eine solche Zunahme erwarten? Dr. H. Buchan hat den Temperaturkoeffizienten für die Leitfähigkeit der Di-Salze gemessen und zu rund 1 % bei 17° bestimmt, was Kayser für einen Beweis für eine mit der Temperatur wachsende Dissociation erklärt (!).

Absorptionsspektra gebenden Ceritmetallen hoffen. Der Grund hiervon ist zweifach. Erstens sind die Ceriterden sehr starke Basen, und die konzentrierten Lösungen der Salze mit stärkern Säuren, ebenso wie die mit den betreffenden Säuren versetzten Lösungen, sind noch so weit dissociiert, dass das Ionenspektrum dominieren kann; überdies scheint der Unterschied zwischen Ionenspektra und Spektra von undissociierten Salzen nicht sehr beträchtlich zu sein. Zweitens sind die Absorptionsstreifen dieser Erden an ihren Grenzen immer sehr diffus, so dass sie weder mit einer den geringen Änderungen entsprechenden Genauigkeit gemessen, noch genügend korrekt photographisch reproduziert werden können[1]).

Bessern Erfolg könnte man von einer entsprechenden Untersuchung derjenigen Gadoliniterden erwarten, deren Salze Absorptionsspektra geben, weil jene sehr viel schwächere Basen sind und vorzüglich begrenzte scharfe Absorptionsstreifen geben. Solche Untersuchungen liegen bereits vor[2]), sie sind aber, wie ich oben gezeigt habe, mit einem Material ausgeführt, das gewiss zum kleinern Teil aus den betreffenden Erden bestand. Der Gang der Untersuchungen ist auch nicht geeignet, einen genauen Vergleich zwischen Absorptionsspektrum und molekularem Zustand der Verbindungen zu erlauben.

Die einzige Erde dieser Gruppe, welche in reinem Zustand einmal dargestellt wurde, ist bekanntlich das Erbiumoxyd[3]). Der voriges Jahr verstorbene Prof. P. T. Cleve hatte mir gütigst eine kleine Menge reinster Erbinerde zur Verfügung überliefert, mit welcher die spektroskopische Untersuchung, deren Resultate in Figur II der Tafel vorliegen, ausgeführt wurde. Bei der Untersuchung wurde dieselbe Anordnung gebraucht, welche oben beschrieben wurde.

Das Spektrum III ist das einer Lösung von $ErCl_3$ mit 0·1 g-Molekül im Liter her. Die Schichtlänge ist 100 mm. Es zeigt fünf Banden, welche ich nur mit ihren Nummern vom Rot nach dem Violetten benennen werde. Die erste Bande ist bei dieser Dicke sehr schwach und kann nicht an allen reproduzierten Spektren wahrgenommen

---

[1]) Die okulare Beobachtung zweier durch das Reflexionsprisma übereinander angebrachten Spektra lässt oft die Unterschiede viel schärfer hervortreten, als es durch Messen oder Photographieren erreicht werden kann. So unterliegt der *D*-Streifen des Praseodymspektrums Änderungen, welche in der Tabelle kaum sichtbar, aber beim direkten Vergleich leicht wahrnehmbar sind und mit der Ostwaldschen Theorie durchaus übereinstimmen. Zum Teil habe ich diese Erscheinungen in der früher erwähnten Arbeit beschrieben.

[2]) Liveing und auch Purvis, loc. cit.

[3]) Von der vermuteten Zerlegbarkeit dieser Erde abgesehen.

werden. Die Doppellinie, welche die dritte Bande rechts beinahe begrenzt, ist die *b*-Linie. Die vierte Bande besitzt, wie ersichtlich, zwei Absorptionsmaxima. Zur Orientierung der folgenden Spektra können die Fraunhoferschen Linien *D*, *b* und 438·3 $\mu\mu$ dienen.

Das Spektrum IV ist das einer Erbiumnitratlösung von gleicher Konzentration und Schichtdicke, wie die Chloridlösung. Die beiden Spektra sind identisch oder wenigstens einander in hohem Grade ähnlich. Die geringe Verschiebung nach rechts, welche die dritte Bande im Spektrum IV aufweist, betrifft auch, wie ersichtlich, die benachbarten Fraunhoferschen Linien und ist somit einer ungleichmässigen Zusammenziehung der lichtempfindlichen Schicht zuzuschreiben. Die übrigen kleinen Unterschiede können auf der Einwirkung undissociierter Moleküle beruhen, wenn sie nicht ihren Grund in Ungleichmässigkeiten in Belichtung und Entwicklung haben, was sehr wahrscheinlich ist. Jedenfalls weist die grosse Ähnlichkeit der Spektra darauf hin, dass schon bei dieser Verdünnung das Ionenspektrum so vorwaltet, dass die Verschiedenheiten in den Spektren der undissociierten Verbindungen verdeckt werden. Die Spektra III und IV stellen demnach das Absorptionsspektrum der Erbiumionen dar[1]). Das Spektrum II ist das einer 3-norm. Chloridlösung mit 3·3 mm Schichtlänge, das Spektrum V das einer eben solchen Nitratlösung. Die optische Dicke ist mithin bei diesen konzentrierten Lösungen dieselbe wie bei den verdünntern. Die Spektra aber sind sehr verschieden, und zwar ist, wie beim ersten Blick ersichtlich, beim Chlorid die Änderung eine ganz andere als beim Nitrat. Beim erstern bewirkt die Konzentrierung der Lösung hauptsächlich eine grössere Unschärfe der Grenzen, wobei auch die Verbreiterung der Halbschatten auf der linken Seite der dritten Bande ins Auge fällt. Zudem kommt die Schwächung der Aufhellung zwischen den beiden Maxima der vierten Bande. Die fünfte Bande ist deutlich verbreitert. In dem Spektrum der konzentrierten Nitratlösung dagegen sind alle rechten Grenzen mit Ausnahme der der vierten Bande nach kleinern Wellenlängen verschoben, so dass z. B. die *b*-Linie von der dritten Bande verschluckt wird. Die erste Bande und die Grenze zwischen Bande und Halbschatten auf dem weniger brechbaren Ende der dritten Bande sind verschwunden; die vierte Bande ist sehr diffus geworden, das linke Maximum ausgelöscht und das rechte sehr ver-

[1]) Die Erbiumsalze sind zwar etwas hydrolysiert, was ihre saure Reaktion beweist; allein die Menge der dadurch entstandenen Verbindungen muss, da die Erbiumerde keine sehr schwache Base ist, viel zu gering sein, um einen Einfluss auf das Spektrum ausüben zu können.

schwommen. Die fünfte Bande endlich ist verbreitert und im ganzen nach rechts verschoben.

Das Spektrum I einer $^1/_{10}$-norm. Lösung von $ErCl_3$ in konzentrierter Salzsäure (100 mm) ist, wie die Theorie fordert, mit dem der konzentrierten Chloridlösung beinahe identisch, nur ist die Aufhellung zwischen den Maxima der vierten Bande beinahe verschwunden, was ohne Zweifel dem weitern Rückgang der Dissociation zuzuschreiben ist. Die kontinuierliche Absorption im Violetten wird durch die Chlorwasserstoffsäure bewirkt.

Das Spektrum VI, welches einer entsprechenden Lösung des Nitrats in starker Salpetersäure gehört, zeigt dieselben Abweichungen vom Ionenspektrum, wie das Spektrum der konzentrierten Lösung, aber wenigstens bei der dritten (hier zweiten) Bande in noch höherm Grade. Mit diesem Spektrum identisch ist Spektrum VII der alkoholischen Nitratlösung derselben Stärke und Schichtdicke. Diese Identität weist darauf hin, dass schon bei der Lösung des Nitrats in Salpetersäure die Dissociation so gering ist, dass das Ionenspektrum nicht mehr zur Geltung kommt, im Gegensatz zum Verhalten des Praseodymnitrats.

Das Spektrum der neutralen Acetatlösung (VIII) sieht beim ersten Blick dem Spektrum des nichtdissociierten Nitrats ganz ähnlich. Wie aus der Abbildung ersichtlich, ist es aber davon durchaus verschieden, indem die Streifen im Vergleich mit denjenigen der Nitratlösung nach links verschoben sind.

Das vom Ionenspektrum und Nitratspektrum abweichende Aussehen des Spektrums IX einer 0·1-norm. $Er(NO_3)_3$-Lösung in 4-norm. Ammoniumnitratlösung wird durch die Entstehung des Doppelsalzes $Er(NO_3)_3$, $4NH_4NO_3$ erklärt, welches Salz bei dem grossen Überschuss des Ammoniumnitrats wahrscheinlich sehr wenig dissociiert ist. Das Spektrum ist somit das des unveränderten Doppelsalzes.

Das Spektrum X einer 0·1-norm. Lösung von $Er_2(CO_3)_3$ in überschüssiger Kaliumcarbonatlösung und das Spektrum XI einer ammoniakalischen Erbiumcitratlösung weichen beide beträchtlich von den übrigen Spektra ab, was ja nur zu erwarten ist, da diese Lösungen das Metall in der Form komplexer Molekeln enthalten. Die Spektra der beiden Lösungen sind einander gar nicht ähnlich, was bei der Identität der Spektra der alkalischen Carbonatlösung und der ammoniakalischen Tartratlösung[1]) des Praseodyms auffällig erscheint.

Von grösstem Interesse schien es mir, die Wirkung eines Über-

[1]) Das Erbiumtartrat löst sich nicht in einer alkalischen Seignettesalzlösung.

schusses eines Yttriumsalzes auf das Spektrum des Erbiumchlorids und -nitrats zu untersuchen. Denn die Yttria ist eine nicht unbeträchtlich stärkere Base als die Erbinerde und dürfte auch in konzentrierter Lösung ziemlich dissociiert sein. Ein Überschuss des Yttriumsalzes sollte daher etwa dieselbe Änderung in dem Spektrum der verdünnten Erbiumsalzlösung hervorrufen, wie der Zusatz von Säuren. Nun sind aber die Spektra schwach erbin- (und holmium-)haltiger Lösungen von Yttrium- (und Ytterbium-)salzen spektroskopisch mit den ziemlich reinen Erbiumverbindungen mehrmals verglichen und die erhaltenen Resultate als Beweis für die nichtelementare Natur des Erbiums hervorgehoben worden. Ist aber einmal das Ionenspektrum, ein anderes Mal, wegen des Überschusses von der farblosen Erde, das Spektrum des Nitrats oder Chlorids beobachtet worden, dann sollte, wenn auch nur eine färbende Erde vorhanden ist, die relative Intensität und Breite der Streifen nicht in beiden Fällen dieselbe sein. Um dies zu bestätigen, wäre es von Interesse gewesen, das Spektrum eines mit z. B. viel Yttriumsalz vermischten Erbiumnitrats und -chlorids zu untersuchen. Allein es war gar nicht daran zu denken, eine wenn auch noch so kleine Menge der reinen Erbinerde zu opfern, zu deren Herstellung langjährige, mühselige Arbeit mit kostbarstem Material nötig war.

Um doch eine Vorstellung über die Wirkung einer grossen Menge Yttrium zu gewinnen, habe ich eine kleine Menge von einer Erde angewandt, welche bei einer Chromatfraktionierung eines sehr erbiumreichen Materials erhalten wurde. Sie enthielt nach einer Äquivalentbestimmung etwa 60% Erbinerde. Der Rest bestand von einer kleinen Menge Holmium, sonst nur aus Yttria. Dieser Erde wurde reine Yttria in dem Verhältnis zugefügt, dass auf 1 Mol Erbinerde 20 Mole Yttererde kamen. Die aus diesem Gemisch hergestellten neutralen Nitrat- und Chloridmischungen wurden bis zu einem Gehalt von 0·1 Mol Erbiumsalz (demnach 2 Molen Y_2O_3) pro Liter verdünnt und an einer Schicht von 100 mm beobachtet. Die Spektra XII und XIII stellen die Spektra der Chlorid-, resp. Nitratlösung dar. Neben den Erbiumbanden zeigen sich zwei Streifen, von Holmium herrührend, und zwar einer zwischen der zweiten und dritten Erbiumbande und einer, welcher die fünfte Erbiumbande beinahe völlig verdeckt. Die Banden 1, 3 und 4 des Erbiumspektrums sind jedenfalls von den Holmiumbanden unbeeinflusst. In dem Chloridspektrum bieten diese Banden etwa dasselbe Aussehen, das wie im Spektrum II des konzentrierten Erbiumchlorids der Fall ist, was ja zu erwarten war. Ebenso zeigen dieselben Banden im Nitratspektrum sehr grosse Übereinstimmung mit Spektrum X der

konzentrierten Nitratlösung, was gleichfalls im vollen Einklang mit der Theorie steht. Die Holmiumbande im Violetten hat in dem Nitratspektrum seine Intensität und Breite im Vergleich mit dem Chloridspektrum bedeutend vergrössert. Dadurch wird bewiesen, dass auch bei Holmium — oder bei der dem Streifen zugehörigen Holmiumkomponente — ein grosser Unterschied zwischen den Spektren des (undissociierten) Chlorids und Nitrats vorhanden ist. Es ist noch zu bemerken, dass, wenn man dem von Krüss und Nilsson[1]) zuerst aufgestellten Prinzip, dass zwei Streifen, welche in verschiedenen Lösungen verschiedene relative Intensität aufweisen, zweien in verschiedenen relativen Mengen anwesenden Erden gehören, Gültigkeit zuerkennt, man den Schluss ziehen muss, dass diejenige Holmiumkomponente, welche den Streifen im Violetten gibt, in verschieden relativer Menge in den beiden aus demselben Material bereiteten Lösungen vorkomme.

Die Untersuchungen der Spektra der Erbiumsalzlösungen haben also die früher bei der spektroskopischen Untersuchung der Praseodymsalze erhaltenen Resultate in jeder Weise bestätigt. Wegen der grossen Schärfe der Streifen und des grossen Unterschieds der Spektra dürfte aber das spektrale Verhalten der Erbiumsalze ein endgültiger Beweis für die Ostwaldsche Hypothese sein.

Die Resultate obiger und früherer einwandsfreier Untersuchungen über die Änderungen in den Absorptionsspektren der seltenen Erden bei konstanter optischer Dicke könnten durch folgende Sätze ausgedrückt werden.

1. Die wässerigen Lösungen verschiedener Salze einer und derselben Erde, welche hinreichend verdünnt sind, um das Salz grösstenteils in Ionen zu spalten, haben bei gleicher optischer Dicke identische Absorptionsspektra.

2. Das Spektrum einer hinreichend verdünnten Lösung ist ein Ionenspektrum.

3. Das Beersche Gesetz ist für verdünnte Lösungen gültig.

4. Für konzentrierte Lösungen gilt das Beersche Gesetz nicht indem

5. Salze mit verschiedenen Säuren in konzentrierten Lösungen haben verschiedene Spektra, welche der undissociierten Substanz gehören und beim Verdünnen in das gemeinsame Ionenspektrum übergehen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2134 (1887).

6. Alle Einflüsse, welche das Zurückgehen der elektrolytischen Dissociation bewirken, rufen Änderungen in gleicher Richtung bei den Spektren hervor, Änderungen, welche bei verschiedenen Salzen verschieden sind.

7. Lösungen, welche die Metalle in der Gestalt komplexer Molekeln oder Ionen enthalten, geben sehr abweichende Spektra.

8. Die Gegenwart farbloser Erden in grossem Überschuss bewirkt durch Zurückdrängung der Dissociation Veränderungen in den Spektren, welche besonders bei Nitratlösungen auch die relative Intensität der Streifen betreffen können. Alle aus den durch Fraktionieren bewirkten Änderungen der relativen Intensität der Streifen bei den Nitratspektren gezogenen Schlussfolgerungen über „Zerlegen" der Erden bedürfen demnach einer eingehenden Kritik.

Wie weit diese Schlüsse auch auf die Lichtabsorption und Farbe der Lösungen anderer Salze übertragen werden können, bleibt noch unentschieden. Nur muss man als bewiesen annehmen, dass bei stärkern Elektrolyten die Farben und Spektra der verdünnten Lösungen diejenigen der Ionen sind; Änderungen der Farbe und der Spektren bei konzentrierten mögen dann durch das Zurückgehen der Dissociation, Änderung der Hydratation oder Komplexbildung bewirkt werden. Das „Schlagwort von Ostwald"[1]: die „Farbe der Ionen", darf also nach wie vor mit vollem Rechte angewandt werden.

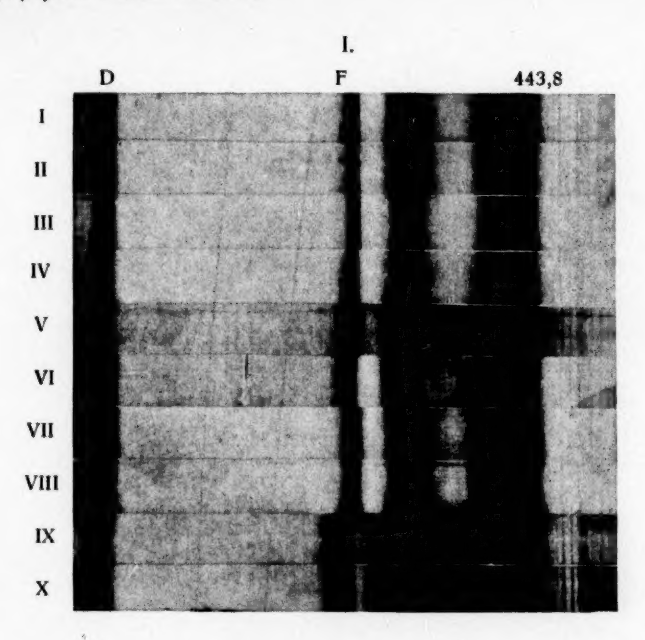
[1] H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie 3, 79.

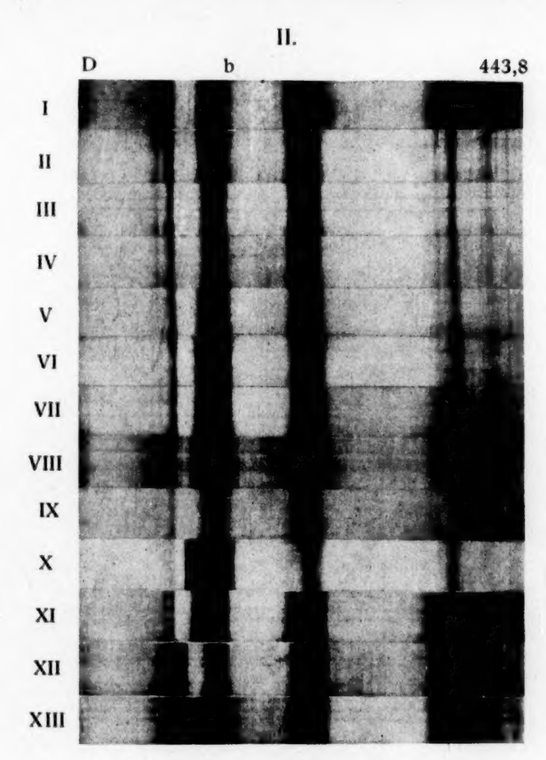
Gothenburg, Juni 1906.
Chemisches Laboratorium des Chalmerschen Polytechnikums.

Druckfehlerberichtigung.

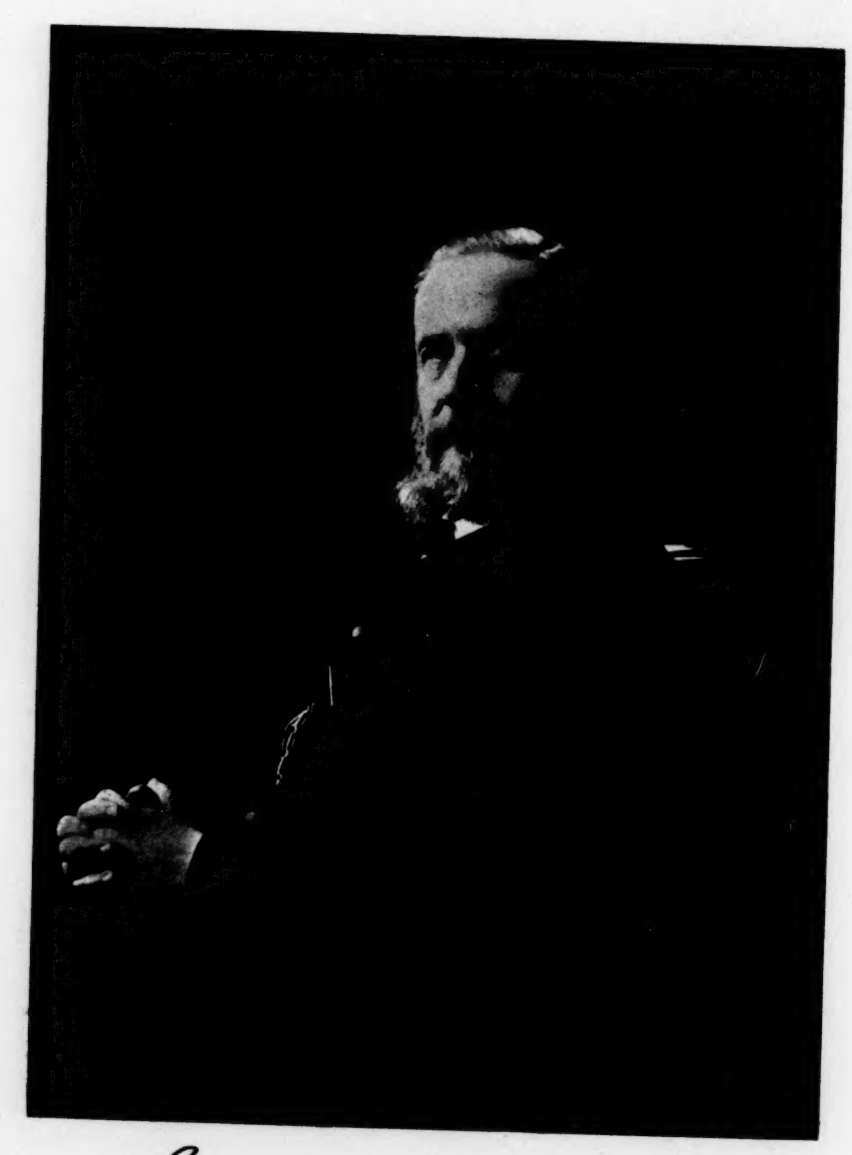
In der Abhandlung: E. H. Büchner, Diese Zeitschr. 56 (1906) muss es auf Seite 316 in der Tabelle in der dritten Zeile von oben heissen:

„Kubikmillimeter" statt Millimol.





Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



Stanislao Cannizzaro

Studien zur chemischen Affinität. II[1]).

Von

J. N. Brönsted.

(Mit 8 Figuren im Text.)

Der Inhalt der üblichen Affinitätsbestimmungen ist heute meistens ein Feststellen der sogenannten Affinitätskoeffizienten für Umwandlungen in homogener Lösung, bei welchen wegen eintretenden Gleichgewichts der Reaktionsverlauf unvollständig ist. Nur die Betrachtung der vollständigen Vorgänge kann uns aber über die absoluten Affinitäten Auskunft geben, wenn wir als das Mass derselben die den chemischen Prozessen begleitenden Änderungen der freien Energie festsetzen. Diese Änderungen sind nicht durch die Affinitäts- oder Gleichgewichtskoeffizienten oder etwa durch das Teilungsverhältnis in homogener Lösung gemessen, es können aber — wie van 't Hoff gezeigt hat — aus dem Verhalten der homogenen Mischungen in gewissen Fällen auch die absoluten Affinitäten abgeleitet werden. Dies geschieht jedoch durch die Betrachtung eines vollständig verlaufenden Prozesses.

Einen solchen finden wir immer, wenn die an einer Reaktion sich beteiligenden Systeme völlig definiert sind. Nur im Falle, dass wohl die chemische Individualität, nicht aber der physikalische Zustand genügend definiert ist, kann wegen Änderung des letztern während des Vorganges Gleichgewicht eintreten und somit der vollständige Reaktionsverlauf behindert werden. Dies ist zum Beispiel bekanntlich bei einer Reaktion, wie die in gewöhnlicher Weise sich vollziehende Esterifizierung von Säure und Alkohol, der Fall. Wäre aber hier den beiden Stoffen Gelegenheit geboten, in völlig eindeutiger Weise in Reaktion zu treten — was bei einfacher Vermischung ja nicht der Fall ist —, so fände auch hier eine vollständige Umwandlung statt, oder — was auf dasselbe hinauskommt — es träte überhaupt keine Einwirkung ein.

Obwohl der Inhalt dieser Betrachtungsweise freilich nicht neu ist, scheint es mir doch, dass sie bei der Behandlung der Affinitätsfrage

---

[1]) Aus: D. kgl. danske Vidensk. Selsk. Skrifter, 7. R., Nat. og math. Afd. II 6 (1906).

nicht genügend berücksichtigt wird. Und ich glaube viele Beispiele dafür anführen zu können, dass die Überlegenheit der praktischen Methoden zur Bestimmung der chemischen Gleichgewichte über den der absoluten Affinitätsbestimmungen auch in den theoretischen Überlegungen die Bedeutung der Gleichgewichtskonstanten zu viel in den Vordergrund gedrängt zu haben scheint[1]).

Auf den folgenden Seiten soll im Anschlusse an meine frühere Abhandlung über die Affinitätsfrage eine Darstellung der allgemeinen Theorie der Affinität vollständig verlaufender Reaktionen nebst ihrer Anwendung auf konkrete, experimentell durchforschte Fälle versucht werden.

I. Affinitätsbestimmung.

1. Berechnung der Affinitätskurven.

Ist die Wärmetönung eines chemischen Vorganges durch den Ausdruck: $U = a + bT + cT^2 + dT^3 + \cdots,$
wo T die absolute Temperatur, $a, b, c\ldots$ Konstanten bedeuten, gegeben, so erhält man aus der thermodynamischen Gleichung:

$$T\frac{dA}{dT} = A - U, \tag{1}$$

wo A die Affinität ist, die folgende Relation:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{A+a}{T} + b + cT + dT^2 + \cdots \tag{2}$$

Diese Differentialgleichung stellt ja eine Schar von unendlich vielen Kurven dar, deren Form von den Konstanten $a, b, c\ldots$, d. h. von der Kurve der Wärmetönung abhängt. Die Affinität eines Vorganges ist also nicht bestimmbar aus der Kurve der Wärmetönung allein, sondern es ist ausserdem die Kenntnis einer bestimmten von der Natur des betrachteten Systems abhängigen Konstante nötig. Wenn wir nun mit Berücksichtigung der Gleichung (2) die Gleichung (1) differentiieren, erhalten wir:

$$T\frac{d^2A}{dT^2} = -\frac{dU}{dT}, \tag{3}$$

$$\frac{dA}{dT} = -\int\frac{dU}{T}$$

[1]) So sucht z. B. Ostwald (Lehrbuch der allgem. Chemie 2², 1. 163) die Beständigkeits- oder Existenzbedingungen der festen Carbonate aus den Affinitätskoeffizienten der Kohlensäure und der entsprechenden Basen für wässerige Lösungen abzuleiten.

oder: $$\frac{dA}{dT} = -\int \frac{1}{T}(b\,dT + 2c\,T\,dT + 3d\,T^2 dT + \cdots)$$

und durch Ausführung der Integration:

$$\frac{dA}{dT} = -b \ln T - 2cT - {}^3/_2 dT^2 - {}^4/_3 eT^3 - \cdots + k. \tag{4}$$

Diese Gleichung gibt dann wieder durch Integration und Einführung der Gleichung (1):

$$A = U - bT \ln T - 2cT^2 - {}^3/_2 dT^3 - {}^4/_3 eT^4 - \cdots + k\,.\,T. \tag{5}$$

Wenn k, die oben genannte Konstante, bekannt ist, kann man also mittels dieser Gleichung die Affinität bei allen Temperaturen aus der Kurve der Wärmetönung berechnen. Umgekehrt berechnet sich k aus dem Werte der Affinität A_1 bei irgend einer Temperatur T_1 nach dem Ausdrucke:

$$k = \frac{A_1 - U_1}{T_1} + b \ln T_1 + 2cT_1 + {}^3/_2 dT_1^2 + {}^4/_3 eT^3 + \cdots, \tag{6}$$

und dieser gibt, in die Gleichung (5) eingeführt:

$$A = A_1 \frac{T}{T_1} - a\frac{T - T_1}{T_1} - bT \ln \frac{T}{T_1} - cT(T - T_1) - {}^1/_2 dT(T^2 - T_1^2) - \\ - {}^1/_3 eT(T^3 - T_1^3) - \cdots \tag{7}$$

Hat man die Affinität bei einer einzigen Temperatur bestimmt, so erlaubt also die Gleichung (7) ihre Berechnung bei allen andern Temperaturen.

Indem wir nun zu einer nähern Betrachtung der Gleichung (7) übergehen, wollen wir zunächst die vereinfachende Annahme: $c = d = e = \cdots = 0$ einführen. In diesem Falle ist $\frac{dU}{dT} = c_1 - c_2$, wenn c_1 und c_2 die Wärmekapazitäten des ersten, bzw. zweiten Systems bedeuten. Ferner wird $U = U_1 + (c_1 - c_2)(T - T_1)$ und $a = U_1 - (c_1 - c_2)T_1$ = die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkte. Die Gleichungen (3) (4), (5), (6) und (7) werden dann zu den folgenden reduziert:

$$\frac{d^2A}{dT^2} = \frac{c_2 - c_1}{T}, \tag{8}$$

$$\frac{dA}{dT} = (c_2 - c_1) \ln T + k, \tag{9}$$

$$A = U + (c_2 - c_1)\, T \ln T + kT, \tag{10}$$

$$k = \frac{A_1 - U_1}{T_1} - (c_2 - c_1) \ln T_1, \tag{11}$$

$$A = A_1 \frac{T}{T_1} - U_1 \frac{T - T_1}{T_1} + (c_2 - c_1)\left[T \ln \frac{T}{T_1} - (T - T_1)\right]. \quad (12)$$

Die letztere Formel kann verschiedene, einfachere Formen annehmen. Wählt man T_1 = der Umwandlungstemperatur T_0, so wird:

$$A = -U_0 \frac{T - T_0}{T_0} + (c_2 - c_1)\left[T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0)\right], \quad (13)$$

eine Formel, die ich früher entwickelt habe[1]). Wählt man T_1 als die Temperatur T_e, bei der $U = 0$, so wird (12) in die folgende Gleichung verwandelt:

$$A = A_e \frac{T}{T_e} + (c_2 - c_1)\left[T \ln \frac{T}{T_e} - (T - T_e)\right]. \quad (14)$$

Schliesslich kann man bei $T_1 = T_i$: $A_1 = U_1$ setzen und erhält dann:

$$A = U_i + (c_2 - c_1)\left[T \ln \frac{T}{T_i} - (T - T_i)\right]. \quad (15)$$

Mittels dieser Gleichungen (12) bis (15) ist es nun möglich, die allgemeinen Formen der Affinitätskurven zu bestimmen. Wir denken uns die Kurven bis zum absoluten Nullpunkte realisiert, indem wir diesen Temperaturpunkt als den Endpunkt der thermodynamisch definierten Temperaturskala betrachten.

Wenn wir zunächst den Verlauf beim absoluten Nullpunkte betrachten, so finden wir die Ergebnisse der Formeln mit der üblichen Beweisführung, dass Wärmetönung und Affinität identisch sind, im Widerspruch. Setzt man in der Gleichung (1) $T = 0$, so erhält man ja nämlich nur: $A = U$, wenn $\frac{dA}{dT}$ einen endlichen Wert hat. Nach Formel (9) ist aber $\frac{dA}{dT} = \pm \infty$ für $T = 0$, und der Wert von $A - U$ wird somit unbestimmt. A lässt sich aber als Grenzwert:

$$A_n = \lim_{T=0}[U + (c_2 - c_1) T \ln T + kT]$$

bestimmen (Index n gibt an, dass die betreffende Grösse auf den absoluten Nullpunkt bezogen ist). Aus diesem Ausdrucke erhält man ferner:

$$A_n = U_n + (c_2 - c_1) \cdot \lim_{T=0}(T \ln T).$$

Weil nun $\lim_{T=0}(T \ln T)$ bekanntlich gleich Null ist, ergibt sich:

$$A_n = U_n,$$

und die Richtigkeit der gewöhnlichen Annahme ist somit bewiesen.

Für den weitern Verlauf der Affinitätskurven sind zwei Hauptfälle zu unterscheiden, nämlich:

---

[1]) Siehe diese Zeitschr. **55**, 371 (1906).

$$U_u > 0, \quad (c_2 - c_1) > 0,$$
$$U_u > 0, \quad (c_2 - c_1) < 0.$$

Die entsprechenden Kurven sind in Fig. 1 und 2 dargestellt. Für $c_2 - c_1 > 0$ wird $\frac{dU}{dT} < 0$. Die Kurve der Wärmetönung muss demnach die Temperaturachse in einem Punkte T_e schneiden, der mithin die Temperatur darstellt, bei der die Umwandlungswärme gleich Null ist. Nach (8) ist $\frac{d^2A}{dT^2}$ immer positiv, die Konkavität also nach oben gerichtet. Beim absoluten Nullpunkte ist — der Formel (9) gemäss — $\frac{dA}{dT} = -\infty$, bei der Temperatur T_i, wo Affinität und Wärmetönung zusammenfallen: $\frac{dA}{dT} = 0$; oberhalb und unterhalb dieser Temperatur ist $\frac{dA}{dT}$, bzw. positiv und negativ. Dadurch ist die Hauptform der Affinitätskurve bestimmt.

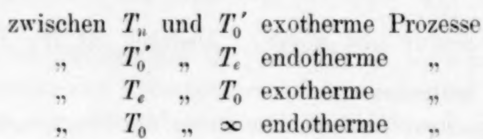
Man sieht, dass die Konstante k für die Bestimmung der Hauptform nicht in Betracht kommt. Für die Lage des Schnittpunktes der Affinitäts- und Wärmetönungskurve ist aber diese Konstante entscheidend, und sie wird dadurch von grosser Bedeutung. Liegt der genannte Schnittpunkt oberhalb der Temperaturachse, so kann diese die Affinitätskurve nicht schneiden, und es tritt dann kein Nullpunkt der Affinität, d. h. kein Umwandlungspunkt auf. Liegt er aber unterhalb der Temperaturachse, so müssen zwei Schnittpunkte oder Umwandlungspunkte, T_0 und T_0', auftreten. Mit andern Worten: wenn die Kurve der Wärmetönung die hier angenommene Lage hat, und wenn ein Nullpunkt für die Affinität auftritt, so fordern die Gesetze der Thermodynamik das Auftreten eines zweiten Nullpunktes für die Affinität. In diesem Fall gilt immer: $T_0 > T_i > T_e > T_0'$.

Im zweiten Hauptfalle, wo $c_2 - c_1 < 0$, ist U immer wachsend mit der Temperatur, und es gibt also keinen Nullpunkt für die Wärmetönung. Bei T_u ist $\frac{dA}{dT} = +\infty$, wird mit steigender Temperatur kleiner, um bei T_i durch den Nullwert zu gehen. Oberhalb dieser Temperatur ist $\frac{dA}{dT}$ negativ. Es tritt immer ein und nur ein Umwandlungspunkt auf (T_0).

Über den Verlauf der Affinitätskurven in beiden Fällen kann ferner folgendes bemerkt werden: Die Kurve nähert sich mit wachsender Temperatur einer Geraden. Eine an die Kurve gelegte Tangente

schneidet die Ordinatenachse in einem Punkte, der auf der horizontalen Geraden liegt, die die Kurve der Wärmetönung in dem dem Berührungspunkte der Tangente entsprechenden Punkte durchschneidet. Die durch den Anfangspunkt gehende Tangente berührt die Affinitätskurve in dem T_e entsprechenden Punkte.

Wenn wir die von selbst verlaufenden Prozesse, die durch die hier geschilderten, in Fig. 1 und 2 wiedergegebenen Kurven bestimmt sind, näher betrachten, so finden wir folgendes: Sind die Affinitätskurven des einfachen Typus A_1 (Fig. 1), so liegen zwischen T_n und T_e exotherme, bei höhern Temperaturen endotherme Prozesse vor, und diese Änderung geschieht kontinuierlich in T_e, wo U durch den Nullwert geht. Bei Prozessen des Typus A_2 (Fig. 1) sind die Verhältnisse verwickelter; wir haben dann:



zwischen	T_n	und	T_0'	exotherme	Prozesse
„	T_0'	„	T_e	endotherme	„
„	T_e	„	T_0	exotherme	„
„	T_0	„	∞	endotherme	„

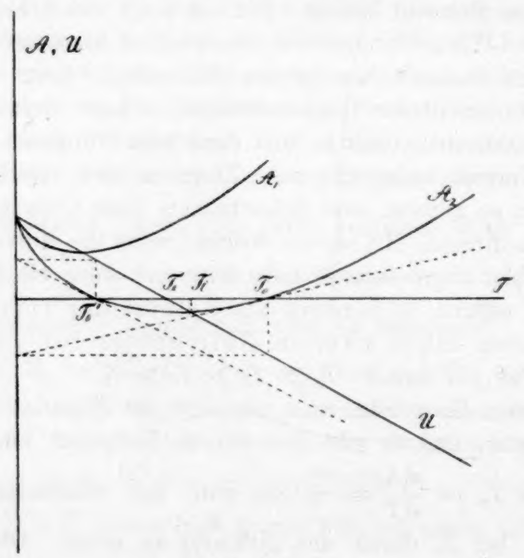


Fig. 1.

Die Wärmetönung ändert das Zeichen kontinuierlich in T_e aber sprungweise in T_0 und T_0', wo die Richtung des Vorgangs geändert wird. Haben wir schliesslich Prozesse, die den in Fig. 2 wiedergegebenen Kurven entsprechen, so finden wir, wie im zuerst betrachteten Fall bei niedrigen Temperaturen exotherme, bei höhern Temperaturen endo-

thermen Reaktionsverlauf, aber der Übergang geschieht hier sprungweise bei der Umwandlungstemperatur T_0. In allen Fällen können wir also durch genügende Temperatursteigerung die bei genügend niedriger Temperatur exotherm verlaufenden Vorgänge in endotherme umwandeln.

Diese Betrachtungen, denen die Annahme: $c_2 - c_1 =$ konst. zugrunde liegen, können auch aufrecht erhalten werden, wenn wir der Differenz $c_2 - c_1$ eine gewisse Änderung mit der Temperatur beimessen, es sei denn, dass Maxima oder Minima auf der Kurve der Wärmetönung auftreten. Dies ist von grosser Bedeutung, weil $c_2 - c_1 =$ konst. ja nur einen idealen, wohl nimmer zu verwirklichenden Grenzfall darstellt. Ändert sich aber die Differenz $c_2 - c_1$ in bekannter Weise mit der Temperatur, so ist dieser Änderung leicht Rechnung zu tragen, indem

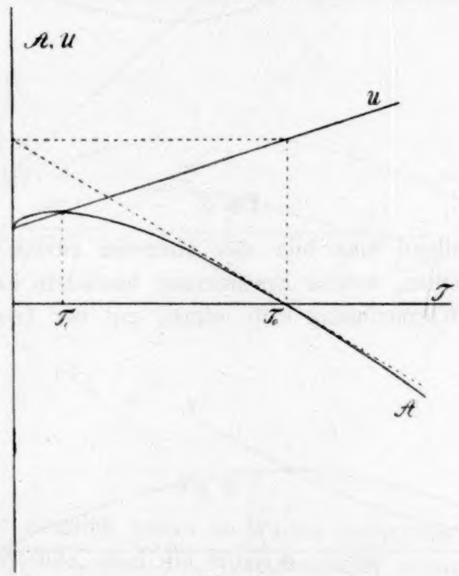


Fig. 2.

wir die ursprüngliche allgemeine Gleichung (5) oder (7) für die Affinitätsberechnung benutzen und dort eine entsprechende Zahl der Koeffizienten gleich Null setzen. Wenn z. B. $\frac{d(c_2 - c_1)}{dT} =$ konst., können wir $d = e = f = \cdots = 0$ setzen. Wir gelangen dann zu bedeutend verwickeltern Verhältnissen als im oben betrachteten Fall, wie es aus den Fig. 3, 4 und 5 hervorgeht. Wir können aber aus diesen Figuren leicht die Eigenschaften der Kurven ersehen, und von ihrer weitern Besprechung sehe ich daher ab. Nur soll auf das Maximum oder

Minimum der Wärmetönung und den bei derselben Temperatur auftretenden Inflexionspunkt der Affinitätskurven aufmerksam gemacht werden.

Die thermodynamische Behandlung gibt uns also — wie wir gesehen haben — über den ganzen Verlauf der Affinitätskurven Auskunft.

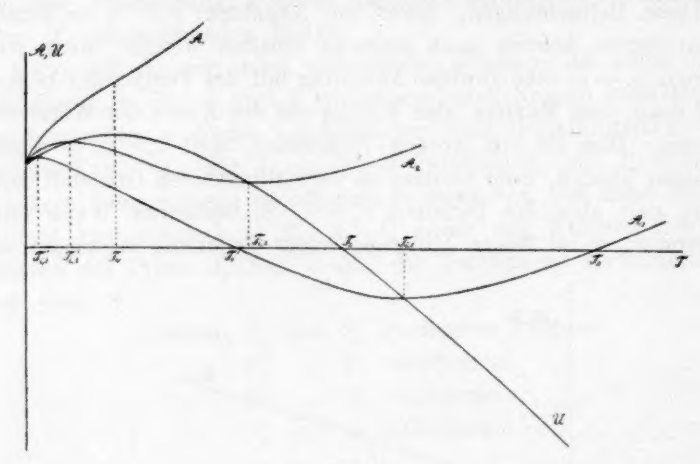


Fig. 3.

Besonders auffallend mag hier das Auftreten zweier Nullpunkte der Affinität vorkommen, welche Erscheinung besonders dann zu erwarten ist, wenn die Wärmetönung sich schnell mit der Temperatur ändert.

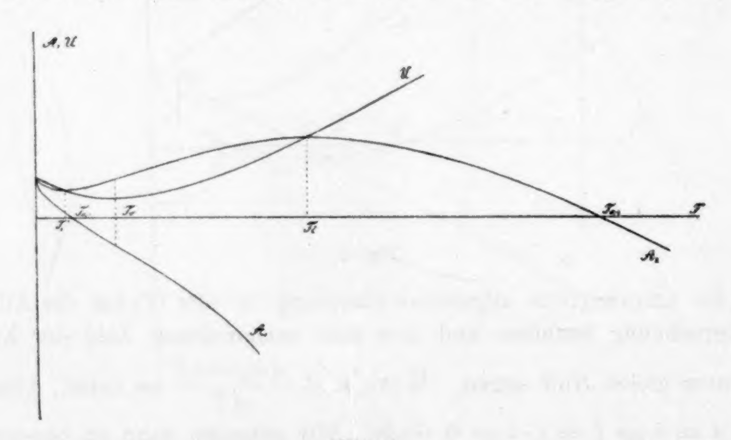


Fig. 4.

Bei Lösungsvorgängen und vielleicht auch in gewissen andern Fällen sind in der Tat solche Punkte realisiert, obwohl sie von diesem Gesichtspunkte aus nicht betrachtet worden sind. Später soll das Auftreten

dieser charakteristischen Punkte in besondern Fällen näher besprochen werden.

2. Neuere Arbeiten über die Affinität.

Nach der besagten grundlegenden Arbeit von van 't Hoff über das Mass der Affinität und die ebenfalls für diese Frage zu verwertenden, rühmlichen Abhandlungen von W. Gibbs und H. v. Helmholtz sind zuerst in der jüngsten Zeit von seiten einzelner Forscher Arbeiten erschienen, die eine Feststellung der Abhängigkeit der Affinität von der Wärmetönung bei verschiedenen Temperatur bezwecken.

Von diesen Arbeiten sei zunächst die von Th. W. Richards[1]) erwähnt, welche auf folgendem Grundgedanken basierte: Die von J. R. Mayer entdeckte Tatsache, dass die zur Kompression eines idealen Gases

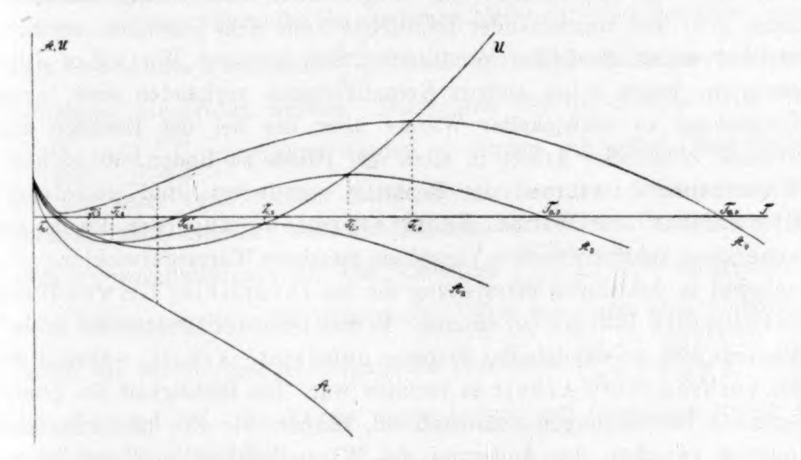


Fig. 5.

angewandte Arbeit ziemlich genau in Wärme verwandelt wird, erklärt sich aus dem Umstande, dass die Wärmekapazität während der Kompression nicht geändert wird. Hätte eine Verminderung in der Wärmekapazität stattgefunden, dann wäre ein Teil der Wärmemenge in Freiheit gesetzt worden, und die tatsächlich entwickelte Wärme wäre dann grösser als die Kompressionsarbeit ausgefallen. Einem Überschuss an Kompressionsarbeit entspräche umgekehrt eine Vergrösserung der Wärmekapazität. In der Unveränderlichkeit der Wärmekapazitäten haben wir die hinreichende Erklärung der Gleichheit von Wärme und Arbeit.

Wenn wir nun diese Ansichten etwas näher betrachten, so finden wir, dass sie in der Tat auf den Satz hinauskommen, dass eine ohne

[1]) Diese Zeitschr. **40**, 169. 567 (1905); **42**, 129 (1905).

Arbeitsleistungen verlaufende exotherme Reaktion nur unter Verminderung der Wärmekapazität möglich ist, während die entsprechenden endothermen Reaktionen eine Vergrösserung der Wärmekapazitäten fordern. Die in Rede stehenden Wärme- und Arbeitsmengen sind ja: die Wärmeentwicklung u und die verbrauchte Arbeit A bei reversibler Umwandlung, und die für das Zeichen der Änderung der Wärmekapazitäten massgebende Grösse ist mithin $u + A$. Nun beträgt aber $U = u + A$, wo U die Energieverminderung (d. h. die Wärmeentwicklung bei Umwandlung ohne Arbeitsleistung) darstellt, und diese Grösse muss daher — bei konsequenter Durchführung der Ansichten von Richards — als von entscheidender Bedeutung angesehen werden.

Wie wenig dies zutrifft, ist genügend bekannt. Dass auch Richards dem in oben erwähnter Weise umgeformten Satz nicht beistimmen kann, geht mit hinreichender Deutlichkeit aus dem folgenden, als Konsequenz seiner Ansichten formulierten Satz hervor: „Wir sollen daher erwarten, wenn keine andern Komplikationen vorhanden sind, einen Überschuss an entwickelter Wärme über die bei der Reaktion auftretende chemische Arbeit in allen den Fällen zu finden, wo sich die Wärmekapazität während der Reaktion vermindert, und umgekehrt." Hier bedeutet aber Wärme: Energieverminderung oder die bei gewöhnlichen kalorimetrischen Versuchen messbare Wärmeentwicklung (U), während in der obigen Betrachtung die bei reversibler Umwandlung entwickelte Wärme (u) einging. Ferner bedeutet „chemische Arbeit" die vom sich umwandelnden Systeme geleistete Arbeit, während mit der verbrauchten Arbeit zu rechnen war. Die Richtigkeit der grundlegenden Betrachtungen voraussetzend, können wir also höchstens eine Relation zwischen der Änderung der Wärmekapazität und der der gesamten Energie erhalten; eine Relation zwischen der Änderung der Wärmekapazität und $U—A$, wie es Richards aufstellt, schwebt in der Luft.

Während wir nun die Unzulänglichkeit der grundlegenden Betrachtungen, sowie die fehlende Konsequenz in ihrer weitern Durchführung durch Aufstellung des obengenannten Satzes konstatiert haben, ist es doch nötig, den Inhalt sowie die Prüfung des letztern einer genauern Behandlung zu unterziehen.

Zur Prüfung seiner Theorie wählt Richards aus dem spärlichen Materiale die Messungen von Wright und Thompson[1]) über die elektromotorischen Kräfte von Kombinationen bekannter Wärmekapazität. Die Änderung der Wärmetönung berechnet er mit dem Ausdruck:

[1]) Phil. Mag (5) **17**, 288 (1884); (5) **19**, 1 (1884).

$\frac{dU}{dT} = c_1 - c_2$, wo z. B. für das Daniellelement c_1 die Wärmekapazität von Zink + Kupfersulfatlösung, c_2 von Kupfer + Zinksulfatlösung bedeutet. Diese Berechnungsweise ist theoretisch nicht ganz einwandsfrei, denn es handelt sich hier um die differentiale, nicht um die integrale Bildung einer Lösung[1]). In praxi ist dies für die gewählten Kombinationen belanglos. Viel grössere Unsicherheit führt dagegen die numerische Berechnung von $\frac{dU}{dT}$ mit, weil diese Grösse als kleine Differenz zweier viel grösserer Werte der Wärmekapazitäten sich herausstellt.

Nichtsdestoweniger ergibt sich ein gewisser Parallelismus zwischen $c_1 - c_2$ für die untersuchten Kombinationen und $U - A$, bei welcher Berechnung die Werte von U den Thomsenschen Bestimmungen entnommen wurden. Derselbe Parallelismus bleibt natürlich bestehen, wenn statt $U - A$ die Werte von $\frac{dA}{dT}$, nach der Helmholtzschen Formel berechnet, eingeführt werden. Betrachten wir die Tabelle Seite 137, wo $\frac{dU}{dT}$ und $\frac{dA}{dT}$ verglichen werden, so finden wir jedoch, dass erstens von den zehn verzeichneten Kombinationen nur vier voneinander unabhängig sind, zweitens, dass der für diese auftretende Parallelismus ein ziemlich unvollständiger ist. Das Verhältnis $\left(\frac{dA}{dT}\right) : \left(\frac{dU}{dT}\right)$ ist freilich in allen Fällen negativ, sein numerischer Wert schwankt aber bedeutend, indem wir für die vier Kombinationen berechnen $\left(\frac{dA}{dT}\right) : \left(\frac{dU}{dT}\right) = 2{\cdot}2$, $1{\cdot}8$, $0{\cdot}6$ und $5{\cdot}9$. Richards meint jedoch, auf Grundlage dieser Ergebnisse die Beziehung:

$$\frac{dA}{dT} = -M\frac{dU}{dT},$$

wo M eine Konstante, etwa $= 2$ bedeutet, aufstellen zu können, und da diese Gleichung mit folgender: $U - A = M'(c_1 - c_2)$ identisch ist, auch die anfangs entwickelte Hypothese als von den experimentellen Ergebnissen gestützt ansehen zu können.

Diese Gleichung ist aber mit den im vorigen Kapitel abgeleiteten Relationen in schroffem Widerspruch. Aus Formel (9) und (11) ergibt sich nämlich, wenn wir $T_1 = T_i$ setzen:

$$\frac{dA}{dT} = (c_2 - c_1) \ln \frac{T}{T_i},$$

[1]) Eine entsprechende Verwechslung trifft man beinahe immer, wo kalorimetrisch und elektromotorisch bestimmte Bildungswärmen verglichen werden.

oder: $$\frac{dA}{dT} = -\ln\frac{T}{T_i}\cdot\frac{dU}{dT},$$

und wir erhalten aus dieser und der Richardsschen Gleichung:

$$M = \ln\frac{T}{T_i}\cdot$$

M ändert sich also für jeden Vorgang mit der Temperatur, und für jede Temperatur mit T_i und kann mithin keineswegs als eine Konstante angesehen werden. Dass dies auch nicht in bezug auf das Vorzeichen der Fall sein kann, geht aufs deutlichste aus der graphischen Darstellung in Fig. 1 und 2 hervor. Wie sehen hier, dass bei T_i $\frac{dA}{dT}$ sein Zeichen ändert, während $\frac{dU}{dT}$ nicht beeinflusst wird. In diesem Temperaturpunkte muss M also auch sein Zeichen ändern, was nach der Richardsschen Hypothese ausgeschlossen ist.

Wir können also den Ansichten Richards über die Abhängigkeit der maximalen chemischen Arbeit von der Wärmetönung nicht beistimmen, weil ihnen sowohl eine theoretische wie eine experimentelle Begründung fehlt.

Etwa gleichzeitig mit meiner ersten Mitteilung über die Affinitätsberechnung hat van 't Hoff[1]) eine theoretische Untersuchung veröffentlicht, die eine Prüfung der Richardsschen Berechnungen mit Rücksicht auf die thermodynamische Grundgleichung: $T\frac{dA}{dT} = A - U$ bezweckt. Diese Gleichung wird integriert, wodurch die Beziehung:

$$A = A_n + \alpha T - (c_1 - c_2)\, T \ln T$$

erhalten wird. Diese ist mit Formel (10) identisch, denn führt man hier die Beziehung: $A_n = U_n = U - (c_1 - c_2)\, T$ ein, so ergibt sich die Beziehung von van 't Hoff.

Bei solchen Vorgängen, die nur in Konzentrationsänderungen bestehen, kann man — wenn die Gasgesetze Gültigkeit haben — die Affinität durch die Gleichung $A = R\,.\,T \ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$, wo γ die Konzentrationen sind, ausdrücken. Daraus folgert van 't Hoff, dass das Glied αT in der Formel die der Konzentrationsänderung entsprechende Arbeit darstellt, dass mit andern Worten $\alpha = R\,.\ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$, und dass daher αT

[1]) Boltzmann-Festschrift 1904, 233.

aus der Formel bei allen solchen Vorgängen herausfallen muss, wo die Konzentrationseinflüsse eliminiert sind, was wenigstens angenähert bei den von **Richards** behandelten Kombinationen der Fall war. Die Affinitätsformel wird dann zu der folgenden vereinfacht:

$$A = A_n + (c_2 - c_1)\, T \ln T,$$

und diese gibt durch Differentiation:

$$\frac{dA}{dT} = (c_2 - c_1)(1 + \ln T),$$

oder:

$$\left(\frac{dA}{dT}\right) : \left(\frac{dU}{dT}\right) = -(1 + \ln T).$$

Ist $T = 273 + 18$, so ergibt sich $\left(\frac{dA}{dT}\right) : \left(\frac{dU}{dT}\right) = -6{\cdot}7$, und dieser Wert stimmt mit dem von **Richards** gefundenen in bezug auf Zeichen und Grössenordnung überein.

In der **Richards**schen Relation: $\left(\frac{dA}{dT}\right) : \left(\frac{dU}{dT}\right) =$ konst., ist also insofern eine Änderung eingeführt, als die Konstante als eine Temperaturfunktion angesehen wird. Die Gleichung fordert jedoch, dass bei konstanter Temperatur das Verhältnis: $\left(\frac{dA}{dT}\right) : \left(\frac{dU}{dT}\right)$ für alle Vorgänge, die von Konzentrationswirkungen frei sind, konstant bleibe. Dass, mit andern Worten, die Affinitätskurve in ihrem ganzen Verlaufe aus der Kurve der Wärmetönung zu berechnen wäre.

Hierzu ist zunächst zu bemerken, dass für die Annahme: $\alpha = R \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ kein Grund vorliegt[1], und dass daher auch das Glied αT bei Vorgängen ohne Konzentrationswirkung berücksichtigt werden muss. Ferner, dass für viele Reaktionen das tatsächlich gefundene Verhältnis $\left(\frac{dA}{dT}\right) : \left(\frac{dU}{dT}\right)$, das ja gleich $\left(\frac{U_0}{T_0}\right) : \left(\frac{dU}{dT}\right)$ ist, von dem berechneten bedeutend abweicht. Wir müssen daher die Richtigkeit der reduzierten Gleichungen in Abrede stellen.

van 't Hoff bespricht auch die bekannte Tatsache, dass beinahe immer die bei der höhern Temperatur beständige zweier allotropen Modifikationen die grössere Wärmekapazität besitzt, und zeigt, dass dies mit der Theorie im Einklange steht[2]). Bei der Besprechung vereinzelter

---

[1]) Das Glied αT tritt nämlich auch auf, wenn im betrachteten Vorgange überhaupt jede Konzentrationswirkung fehlt.

[2]) Durch das Zeichen der Differenz der Wärmekapazitäten werden tatsächlich die Umwandlungspunkte als obere oder untere charakterisiert.

zweifelhafter Fälle, wo die Angaben mit dieser Regel nicht übereinstimmen, wird auf die allerdings als sehr unwahrscheinlich angesehene Möglichkeit zweier Umwandlungspunkte hingewiesen.

Ebenfalls in der jüngsten Zeit hat H. v. Jüptner[1]) die Änderung der freien Energie bei Reaktionen in gasförmigen Systemen studiert. Die Berechnungen werden teils auf die Annahme linearer Änderung der Affinität mit der Temperatur[2]), teils auf die Forderungen der Thermodynamik gestützt. Nur die letztere Methode kann natürlich in Betracht kommen.

Zur Berechnung der Arbeit wird die bekannte Formel von van 't Hoff: $A = R.T\ln K$, die bei den Anfangskonzentrationen 1 gültig ist, benutzt. K berechnet sich aus dem gleichfalls von van 't Hoff entwickelten Ausdruck:

$$\frac{d\ln K}{dT} = -q_T\frac{1}{RT^2},$$

indem die Änderung der Wärmetönung q_T mittels der Gleichungen der Wärmekapazitäten:

$$c_1 = \alpha_1 + \beta_1 T + \gamma_1 T^2 + \cdots,$$
$$c_2 = \alpha_2 + \beta_2 T + \gamma_2 T^2 + \cdots$$

berücksichtigt wird. Die Wärmetönung wird dann durch den Ausdruck[3]):

$$q_T = q_n + (c_1 - c_2)\,T$$

bestimmt. Man erhält dann für A:

$$A = q_n + BT - (\alpha_1 - \alpha_2)\,T\ln T - (\beta_1 - \beta_2)\,T^2 - {}^1\!/_2(\gamma_1 - \gamma_2)\,T^3 - \cdots,$$

wo B eine Konstante ist, und ist also zu einem Ausdruck gelangt, der Gleichung (5) analog ist.

Die Formel findet, wie besagt, auf gasförmige Systeme Anwendung, und zwar auf solche, die den Gasgesetzen gehorchen. Gegen die Ableitung müssen wir doch einwenden, dass die Gasgesetze benutzt werden, denn die Formel ist von diesen völlig unabhängig.

Die numerischen Berechnungen sind wegen eingeschlichener Fehler und Ungenauigkeiten von geringerm Interesse. Bei der Berechnung der freien Bildungsenergie des Ammoniakgases wird z. B. die Angabe vollständiger Dissociation bei 1300° benutzt und für diese Temperatur A

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 49 (1904); **40**, 60. 65 (1904); **42**, 235 (1904).

[2]) Auf dieser Grundlage war die Berechnung schon früher von Bodländer durchgeführt: Zeitschr. f. Elektrochemie **1902**, 833.

[3]) Dieser Ausdruck setzt voraus, dass nicht die gewöhnliche, sogenannte „wahre" Wärmekapazität, sondern die mittlere benutzt wird.

$= 0$ angenommen. In der Tat entspricht der vollständigen Dissociation: $A = \div \infty$, was ja nur besagt, dass die Angabe für die Affinitätsbestimmung völlig wertlos ist. Beim Vorgange: $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$ verwechselt v. Jüptner die Energieänderung und die Wärmetönung bei reversibler Umwandlung, derselbe Irrtum, den wir Richards begehen sahen, usw. Von der weitern Besprechung der Ausführungen stehe ich daher ab.

Schliesslich muss die kürzlich erschienene, ausführliche Monographie: „Thermodynamik technischer Gasreaktionen“ 1905 von F. Haber, genannt werden. In diesem Buch werden, ebenfalls auf die Gasgesetze gestützt, die Bildungsaffinitäten in gasförmigen Systemen mittels Gleichungen, die mit den im vorigen entwickelten übereinstimmen, berechnet. Gegen die Bezeichnung „Reaktionsenergie“ für die Reaktionsaffinität muss ich doch Bedenken erheben. Dies Wort wird sicher, laut seiner bisherigen Bedeutung, oft missverstanden werden.

II. Lösungsvorgänge.

Die im vorigen entwickelten Formeln und die aus ihnen gezogenen Schlussfolgerungen lassen sich am besten für solche Vorgänge verifizieren, deren Affinitätskurven stark gekrümmt sind. Es wird ausserdem gewöhnlich auch nötig sein, die Affinitätsbestimmungen durch ein grosses Temperaturintervall auszuführen, wenn mehrere der ausgezeichneten Punkte realisiert werden sollen. Für die Berechnung der Affinitätskurven sind daher die zahlreichen Messungen über elektromotorisch wirksame Kombinationen nicht brauchbar, weil sie gewöhnlich nur bei wenigen oder einer einzigen Temperatur durchgeführt worden sind. Czepinski[1]) und Weber[2]) haben freilich Polarisationsmessungen bis zu 1000° ausgeführt, die Affinitätskurven verlaufen aber in diesen Versuchen linear, und die bei hohen Temperaturen auftretende Krümmung ist auf Nebenreaktionen zurückzuführen.

Aus Formel (8) ersehen wir, dass eine starke Krümmung der Affinitätskurve mit einer grossen Differenz der Wärmekapazitäten verknüpft ist. Es wird also vorteilhaft sein, solche Systeme zu untersuchen, die durch eine grosse Änderung der Wärmekapazitäten charakterisiert sind. Dies ist in besonders hohem Masse der Fall, wenn eine verdünnte wässerige Elektrolytlösung aus ihren Komponenten gebildet wird, und

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 208 (1899).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **21**, 305 (1899).

zwar findet dann — wie die Untersuchungen von J. Thomsen[1]) und Marignac[2]) und spätere Forschern gelehrt haben — eine bedeutende Verminderung der Wärmekapazität statt. Ich habe daher zunächst solche Lösungsvorgänge für die Affinitätsmessungen gewählt.

Für die Ermittlung der Lösungsaffinität kommen insbesondere die elektrometrischen Methoden in Betracht; es können nach diesen Methoden die verschiedenen Lösungsaffinitäten: die integralen und die differentialen (siehe unten), bestimmt werden. Weil nun die im folgenden mitgeteilten Messungen den differentialen Lösungsvorgang betreffen, während nur die integrale Wärmetönung dem Experimente direkt zugänglich ist, seien zunächst die zwischen den differentialen und integralen Energiegrössen stattfindenden Relationen hergesetzt.

1. Differentiale und integrale Lösung.

Eine endliche Menge einer Lösung wird aus ihren Komponenten durch integrale Lösung gebildet. Lösen wir aber eine endliche Stoffmenge in einer unendlichen Menge der Lösung, so haben wir den differentialen Lösungsvorgang. Die zugehörigen Änderungen der gesamten und freien Energie sind natürlich von der Konzentration abhängig. Dieselbe wird als das Verhältnis der Molekülzahl des gelösten Stoffes und der Lösungsmittel definiert, indem wir für beide eine bestimmte Molekulargrösse wählen.

Mit der integralen Lösungswärme l_γ bei der Konzentration γ bezeichnen wir die Wärmemenge, die entwickelt wird, wenn ein Mol des Stoffes in so viel des Lösungsmittels gelöst wird, dass die Endkonzentration γ erreicht wird. Benutzen wir statt des reinen Lösungsmittels eine unendlich grosse Menge der Lösung der Konzentration γ, so wird die differentiale Lösungswärme λ_γ bei der Konzentration γ entwickelt. Zwischen diesen Wärmetönungen und der Konzentration besteht — wie mittels eines Kreisprozesses leicht zu ersehen — die folgende Beziehung:

$$\gamma . l_\gamma + \lambda_\gamma . d\gamma = (\gamma + d\gamma) l_{\gamma + d\gamma},$$

für welche wir schreiben können:

$$\lambda_\gamma = l_\gamma + \gamma \cdot \frac{dl_\gamma}{d\gamma},$$

oder genauer, indem wir auch die Temperatur als unabhängige Variable ansehen:

---

[1]) Thermochemische Untersuchungen I, 25.

[2]) Ann. Chim. Phys. (5) 8, 544 (1876).

$$\lambda_\gamma = l_\gamma + \gamma \cdot \left(\frac{\partial l_\gamma}{\partial \gamma}\right)_T. \tag{16}$$

Diese Beziehung gestattet die Berechnung der nicht direkt zu bestimmenden differentialen Lösungswärme λ_γ aus l_γ und ihrer Änderung mit der Konzentration.

Führen wir die integrale Verdünnungswärme f_γ oder die Wärme, die entwickelt wird, wenn eine Lösung der Konzentration γ und ein Mol des gelösten Stoffes enthaltend, mit unendlich viel Lösungsmittel verdünnt wird, in die Formel (16) ein, so ergibt sich auch ein brauchbarer Ausdruck für λ_γ. Wir finden nämlich:

$$f_\gamma + l_\gamma = \lambda_0,$$

und daher:

$$\frac{\partial f_\gamma}{\partial \gamma} + \frac{\partial l_\gamma}{\partial \gamma} = \frac{\partial \lambda_0}{\partial \gamma} = 0,$$

und erhalten mithin:

$$\lambda\gamma = l_\gamma - \gamma\left(\frac{\partial f_\gamma}{\partial \gamma}\right)_T. \tag{17}$$

Mittels (16) oder (17) können wir die Wärmeentwicklung bei differentialer Konzentrationsänderung — die oft von Wichtigkeit ist — ausdrücken. Wir finden:

$$\lambda_{\gamma_2} - \lambda_{\gamma_1} = l_{\gamma_2} - l_{\gamma_1} + \gamma_2\left(\frac{\partial l_\gamma}{\partial \gamma}\right)_2 - \gamma_1\left(\frac{\partial l_\gamma}{\partial \gamma}\right)_1 \tag{18}$$

$$\lambda_{\gamma_2} - \lambda_{\gamma_1} = f_{\gamma_1} - f_{\gamma_2} + \gamma_1\left(\frac{\partial f_\gamma}{\partial \gamma}\right)_1 - \gamma_2\left(\frac{\partial f_\gamma}{\partial \gamma}\right)_2, \tag{19}$$

welche Gleichungen nur direkt messbare Grössen enthalten.

Wir betrachten weiter den Einfluss der Temperatur. Für den integralen Lösungsvorgang gilt ja einfach:

$$\frac{\partial l_\gamma}{\partial T} = c - c_\gamma, \tag{20}$$

wenn c und c_γ die Wärmekapazitäten eines Mols des gelösten Stoffs in fester Gestalt und in Lösung bedeuten[1]). Aus (16) erhalten wir durch Differentiation nach T:

$$\frac{\partial \lambda_\gamma}{\partial T} = \frac{\partial l_\gamma}{\partial T} + \gamma\frac{\partial^2 l_\gamma}{\partial \gamma \partial T},$$

oder:

$$\frac{\partial \lambda_\gamma}{\partial T} = c - c_\gamma - \gamma\frac{\partial l_\gamma}{\partial \gamma}. \tag{21}$$

---

[1]) Wir setzen die Wärmekapazität des Stoffs in Lösung = [Wärmekapazität der Lösung] — [Wärmekapazität des enthaltenen Wassers in freiem Zustande].

Bei nicht zu konzentrierten Lösungen von Elektrolyten ist c immer grösser als c_γ und $\frac{\partial c_\gamma}{\partial \gamma}$ positiv. Dann wird $\left|\frac{\partial \lambda_\gamma}{\partial T}\right| < \left|\frac{\partial l_\gamma}{\partial T}\right|$, und die Affinitätskurve des differentialen Vorgangs ist weniger gekrümmt als die des integralen. Gewöhnlich ist aber der Unterschied gering und sinkt mit wachsender Verdünnung. Bei konzentrierten Lösungen kann er grösser werden und wirkt dann in umgekehrtem Sinne.

Auf die Besprechung der Beziehungen, die die differentiale und integrale Lösungsaffinität verknüpfen, kann verzichtet werden, weil die differentiale Lösungsaffinität durch, den oben für die Wärmetönung entwickelten, ganz entsprechende Gleichungen ausgedrückt werden kann, und weil bei den im folgenden mitgeteilten Affinitätsbestimmungen die differentiale Affinität direkt gemessen worden ist. Über das Prinzip dieser Messungen müssen aber ein paar Worte gesagt werden.

Für die genaue Ermittlung der differentialen Lösungsaffinität kommt in erster Linie die elektrometrische Methode in Betracht. Ist das zu untersuchende Salz AB, deren Komponente A und B beide als Elektrodenbildner angenommen werden müssen (z. B. Elektroden erster und zweiter Art), und bilden wir eine galvanische Kombination nach dem folgenden Schema:

$$A \mid AB_s \mid B - B \mid AB_\gamma \mid B,$$

wo der Index die Konzentration (s ist die Sättigungskonzentration) des Salzes angibt, so muss die elektromotorische Kraft dieser Kette die Lösungsaffinität für ein g-Äquivalent des Salzes AB bei der betreffenden Konzentration γ ausdrücken. Sind die Konzentrationen γ_1 und γ_2, so gibt die elektromotorische Kraft in analoger Weise die Konzentrationsänderungsaffinität bei den zugehörigen Konzentrationen an. Wenn der eine oder die beiden Komponenten des Salzes nicht als Elektroden verwendbar sind[1]), oder sogar, wenn die zu untersuchende Verbindung (C) kein Elektrolyt ist, lässt sich jedoch oft die Lösungsaffinität elektrometrisch bestimmen. Bei der Kombination:

$$A \left| \frac{C_s}{AB.C_s} \right| B - B \left| \frac{C_\gamma}{AB.C_s} \right| A$$

drückt nämlich die elektromotorische Kraft die Lösungsaffinität von C bei der Konzentration γ aus, wenn die Verbindung $AB.C$ genügend schwerlöslich ist.

[1]) Eine in bezug auf B reversible Elektrode lässt sich immer nach dem Schema: $A \mid AX_1,\ X_1X_2,\ X_2X_3, \ldots\ X_nB$ darstellen, wenn A ein Elektrodenmetall ist, und die Verbindungen $A_1X,\ X_1X_2 \ldots$ unter den gegebenen Bedingungen stabil und genügend schwerlöslich sind.

Ein nicht unwichtiger Punkt in der Betrachtung der Lösungsvorgänge soll noch berührt werden. Weil bekanntlich sehr verdünnte Salzlösungen ohne Wärmetönung gemischt werden können, gewährt die Kenntnis der Lösungswärmen der Salze die Berechnung der Wärmetönungen bei Reaktionen zwischen den festen Verbindungen. Die Energieänderung bei dem Vorgange:

$$A + B \rightarrow C + D$$

z. B. können wir durch die Gleichung:

$$U = l_A + l_B - l_C - l_D$$

ausdrücken, wenn l die Lösungswärme bei sehr grosser Verdünnung darstellt. Die Reaktionswärme stellt sich also als die Summe der Lösungswärmen heraus, und die letztern treten als die konstante Wärmetönung, mit der ein Salz in Reaktionen kristallisierter Salze eingeht, auf. Ähnliches kann für die Reaktionsaffinität abgeleitet werden.

2. Kalorimetrische Methode.

Zur Bestimmung der Kurve der Wärmetönung war es notwendig, eine bei verschiedenen Temperaturen brauchbare Methode auszubilden. Zu diesem Zwecke bediente ich mich einer kalorimetrischen Kompensationsmethode, der die Messung der zur Kompensation einer negativen Lösungswärme nötigen positiven Wärmemenge zugrunde lag[1]).

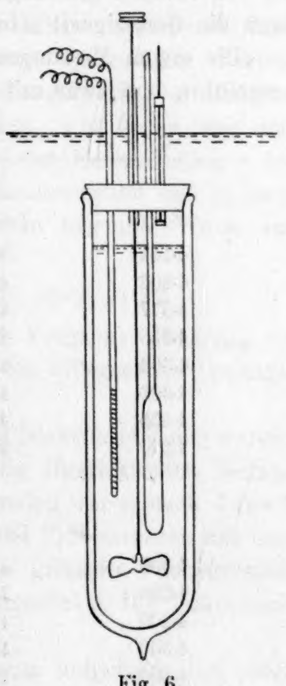


Fig. 6.

Der Apparat, den ich verwandte, und welcher in Fig. 6 wiedergegeben ist, bestand aus einem Dewarschen Vakuumgefäss, das in einen grossen Thermostaten versenkt worden war. Das Vakuumgefäss, das etwa 500 ccm fasste, war mit einem mit vier Bohrungen versehenen Gummistöpsel verschlossen. Die Bohrungen führten: 1. Erwärmungsspirale, 2. Rührer, 3. Röhre zum Hereinbringen des zu lösenden Stoffes, 4. Thermometer. Der letztere, mit Toluol gefüllt und mit sehr feiner Kapillare, diente nur als Nullinstrument. Eine Temperatur-

[1]) Ein ähnliches Prinzip ist von H. v. Steinwehr (Diese Zeitschr. 38, 185. 1901) für kalorimetrische Messungen verwertet worden.

änderung von 0·0003° entsprach etwa 1 mm auf der Thermometerskala und gewöhnlich etwa 0·015 kal., welche Grösse wegen der Korrektion bekannt sein muss, weil eine vollständige Kompensation der Lösungswärme nicht möglich war. Die Korrektion betrug aber selten mehr als $^1/_2$%. Die Erwärmungsspirale bestand aus einem Manganindraht, der isoliert in Quecksilber tauchte, und dessen Widerstand 22·50 Ohm betrug. Als Stromquelle dienten vier Akkumulatorzellen. Die Stromwärme wurde dann aus der Spannung der Zellen — die während der Stromentnahme nach der Kompensationsmethode gemessen wurde —, dem Widerstande und der Stromzeit berechnet.

Wie gesagt, befand sich das Kalorimeter in einem grossen Thermostaten, der die Temperatur bis auf 0·002° regulierte. Es wurde dadurch ermöglicht, die Messungen bequem bei verschiedenen Temperaturen ausführen zu können. Ein zweiter Vorteil, durch welchen die kalorimetrische Kompensationsmethode ausgezeichnet ist, ist das Ausfallen aller Wärmekapazitäten aus den Berechnungen der Wärmetönung, was bei den meisten Messungen von grosser Wichtigkeit erscheint. Ferner kann die Genauigkeit sehr weit getrieben werden.

Die ersten Messungen wurden mit Bromkalium und Chlornatrium ausgeführt, und zwar mit folgendem Ergebnisse.

Tabelle 1.

Lösungswärme von *KBr*.

g	$-l_1$	$-l_2$	$l_2 - l_1$
4·114	42·82	(42·82)	—
4·302	42·54	42·54	0·00
4·377	42·15	42·27	— 0·12
4·353	42·05	41·99	+ 0·06
4·303	41·67	41·72	— 0·05
4·303	41·50	41·44	+ 0·06
4·255	40·98	41·17	— 0·19
4·327	40·89	(40·89)	—

Tabelle 2.

Lösungswärme von *NaCl*.

g	$-l_1$	$-l_2$	$l_2 - l_1$
4·300	18·96	18·99	— 0·03
4·300	18·06	18·02	+ 0·04
4·300	17·14	17·06	+ 0·08
4·300	16·12	16·08	+ 0·04
4·300	15·07	15·11	— 0·04

l_1 bezeichnet die für 1 g Salz gefundene Lösungswärme, wenn in der bei dem vorausgehenden Versuche gebildeten Lösung gelöst wurde;

l_2 berechnet sich aus einer linearen Interpolationsformel. Es wurden 430 g Wasser und g g Salz angewandt.

Obwohl die Konzentrationsänderung für jeden Versuch nur 1‰ beträgt, zeigen doch die gefundenen Werte einen stetigen Abfall, wie aus den nebenverzeichneten Werten von $l_2 - l_1$ zu ersehen ist. Schon dadurch hat die Methode sich als brauchbar erwiesen. Übrigens stimmen die absoluten Werte mit andern Angaben[1]) überein.

3. Versuche mit Bleichlorid.

Die Lösungsvorgänge wurden zunächst beim Bleichlorid studiert. Zur Bestimmung der Lösungsaffinität wurden Kombinationen des Typus:

$$Pb \mid PbCl_{2\,\gamma} \mid AgCl.Ag,$$

wo γ die Konzentration der wässerigen Bleichloridlösung bedeutet, zusammengestellt und die elektromotorische Kraft π_γ gemessen. Diese stellt dann einfach die Affinität des wirksamen Vorgangs:

$$Pb_{\text{met.}} + 2\,AgCl_{\text{fest}} \rightarrow PbCl_{2\,\gamma} + Ag_{\text{met.}}$$

in elektrometrischem Masse für ein g-Äquivalent dar.

Schaltet man zwei solche Kombinationen mit verschiedenen Konzentrationen γ_1 und γ_2 gegeneinander, so muss die gesamte elektromotorische Kraft $\pi_2 - \pi_1$ in gleicher Weise die Affinität der Konzentrationsänderung: $PbCl_{2\gamma_1} \rightarrow PbCl_{2\,\gamma_2}$ ausdrücken. Und ferner lässt sich auch die Lösungsaffinität des Bleichlorids bei der Konzentration γ ermitteln, wenn man $\gamma_1 = s =$ der Sättigungskonzentration und $\gamma_2 = \gamma$ setzt. Die betreffende Kombination ist dann in folgender Weise zusammenzustellen:

$$Pb \mid PbCl_{2s} \mid AgCl.Ag - Ag.AgCl \mid PbCl_{2\,\gamma} \mid Pb,$$

und der zugehörige elektromotorisch wirksame Vorgang: $PbCl_{2\,\text{krist.}} \rightarrow PbCl_{2\,\gamma}$. Es handelt sich hier natürlich nur um differentiale Lösungsprozesse.

Die von mir benutzten Konzentrationen der Bleichloridlösung waren: 7·368 g und 2·736 g in 1000 ccm Wasser. Die Bleielektroden bestanden aus 0·72% Amalgam, die Chlorsilberelektroden waren nach Jahn[2]) dargestellt. Als Elektrodengefässe dienten kleine Probierröhren mit eingeschmolzenen Platindrähten. Sie wurden in grössern Probierröhren angebracht und diese in den Thermostaten eingesenkt. Die Temperatur schwankte hier höchstens um 0·1°.

Es wurden von jedem Typus vier Elemente aufgebaut, die unter

---

[1]) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen III, 184.

[2]) Diese Zeitschr. **33**, 545 (1900).

sich vorzüglich übereinstimmten. Die folgenden Tabellen enthalten die Mittelwerte der elektromotorischen Kräfte π für die unter t verzeichneten Temperaturen. Tabelle 3 bezieht sich auf Elemente mit festem Bleichlorid.

Tabelle 3.

t	π	π'	Δ
0	0·4864	0·4866	+ 0·0002
16·7	0·4801	0·4800	— 0·0001
30·5	0·4747	0·4745	— 0·0002
40·5	0·4707	0·4709	+ 0·0002
49·3	0·4672	0·4670	— 0·0002
58·3	0·4637	0·4634	— 0·0003
67·0	0·4601	0·4599	— 0·0002
76·0	0·4560	0·4563	+ 0·0003
84·0	0·4529	0·4532	+ 0·0003
92·2	0·4497	0·4499	+ 0·0002

Die Werte π' sind nach der linearen Interpolationsformel:

$$\pi = 0{\cdot}4866 - 0{\cdot}0003981\, t$$

berechnet, die, wie die Werte von $\Delta = \pi' - \pi$ zeigen, sich gut den Versuchen anschliesst.

In Tabelle 4 sind die Werte für die Konzentration 0·7368 g im Liter angeführt.

Tabelle 4.

t	π	π'	Δ
0	0·4831	0·4831	0·0000
16·7	0·4859	0·4860	+ 0·0001
30·5	0·4875	0·4877	+ 0·0002
40·5	0·4884	0·4884	0
49·3	0·4888	0·4888	0
58·3	0·4888	0·4889	+ 0·0001
67·0	0·4886	0·4888	+ 0·0002
76·3	0·4882	0·4882	0
84·0	0·4878	0·4877	— 0·0001
92·2	0·4868	0·4867	— 0·0001

Hier werden die Werte von π durch einen parabolischen Ausdruck:

$$\pi = 0{\cdot}4831 + 0{\cdot}0002024\, t - 0{\cdot}00000176\, t^2$$

bestimmt.

Die Werte für die verdünnte Lösung (2·736 g im Liter) sind schliesslich in Tabelle 5 verzeichnet.

Auch hier lassen sich die Werte durch einen parabolischen Ausdruck:

$$\pi = 0{\cdot}5092 + 0{\cdot}0002634\, t - 0{\cdot}000001845\, t^2$$

berechnen.

Tabelle 5.

t	π	π'	Δ
0	0·5092	0·5092	0·0000
16·7	0·5128	0·5131	+ 0·0003
30·5	0·5153	0·5155	+ 0·0002
40·5	0·5168	0·5169	+ 0·0001
49·3	0·5177	0·5177	0
58·3	0·5183	0·5183	0
67·0	0·5186	0·5185	— 0·0001
76·3	0·5187	0·5186	— 0·0001
84·0	0·5184	0·5184	0
92·2	0·5177	0·5178	+ 0·0001

Die gefundenen Zahlen können mit den Messungen Fernaus[1]) für $t = 24^0$ verglichen werden. Bei dieser Temperatur wurde für die Kombination:

$$Pb \mid PbCl_{2\,\gamma} \mid HgCl.Hg$$

und die Konzentration γ (Äquivalente im Liter) folgende Werte von π gefunden:

$$\gamma = {}^1/_{18} \qquad \pi = 0{\cdot}5363$$
$$\gamma = {}^1/_{72} \qquad \pi = 0{\cdot}5780$$
$$\gamma = {}^1/_{288} \qquad \pi = 0{\cdot}6230$$

Wenn wir die Chlorsilber- statt der Kalomelelektrode einführen, muss die elektromotorische Kraft der Kombination $Ag.AgCl \mid HgCl.Hg$, die bei 24^0: 0·047 Volt beträgt[2]), in Abzug gebracht werden. Wir finden dann:

$$\gamma = 0{\cdot}0555 \qquad \pi = 0{\cdot}489$$
$$\gamma = 0{\cdot}0139 \qquad \pi = 0{\cdot}531$$
$$\gamma = 0{\cdot}0037 \qquad \pi = 0{\cdot}576;$$

Interpolation für die von mir benutzten Konzentrationen $\gamma = 0{\cdot}0530$ und $\gamma = 0{\cdot}0197$ ergibt die Werte $\pi = 0{\cdot}490$ und $\pi = 0{\cdot}517$, während die Werte $\pi = 0{\cdot}487$ und $\pi = 0{\cdot}514$, also ein wenig niedrigere Werte, aus den Interpolationsformeln sich ergeben. An diesen kleinen Unterschieden trägt vielleicht eine abweichende Konzentration der Bleiamalgame Schuld, denn über die benutzte Konzentration finden sich bei Fernau keine Angaben.

Bevor wir zur Besprechung des eigentlichen Lösungsvorgangs übergehen, dürfen die Messungen von einem andern Gesichtspunkte aus diskutiert werden. Wir betrachten zunächst die in Tabelle 3 verzeichneten Zahlen, durch welche die Affinität der Reaktion:

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **17**, 328 (1898).

[2]) J. N. Brönsted, Diese Zeitschr. **50**, 481 (1904).

$$Pb_{met.} + 2\,AgCl_{fest} \rightarrow PbCl_{2\,krist.} + 2\,Ag_{met.}$$

ausgedrückt ist. Für diese ist die einfache Helmholtzsche Formel zu benutzen, denn die Messungen zeigen, dass die Wärmetönung oder Energieänderung des Vorgangs von den Änderungen der Temperatur nicht beeinflusst wird. Durch Differentiation der Interpolationsformel $\pi = 0{\cdot}4866 - 0{\cdot}0003981\,t$ erhalten wir somit einen konstanten Wert:

$$\frac{d\pi}{dt} = -0{\cdot}0003981,$$

und führen wir diesen in die Helmholtzsche Formel:

$$U = \left(\pi - T\frac{d\pi}{dT}\right).96540.0{\cdot}2394,$$

wo U die Wärmeentwicklung in kal. angibt, ein, so ergibt sich, weil $T - t = 273$:

$$U = (0{\cdot}4866 + 273.0{\cdot}0003981)\;96540.0{\cdot}2394$$

und somit: $U = 13760$ kal.

Nach Thomsen[1]) beträgt die Bildungswärme für ein Äquivalent Bleichlorid: 41385 kal. und für Chlorsilber: 29380 kal. Der Unterschied: $U = 12005$ kal. gibt also die kalorimetrisch ermittelte Wärmeentwicklung an, die die Reaktion:

$$^1/_2\,Pb_{met.} + AgCl \rightarrow {}^1/_2\,PbCl_2 + Ag$$

begleitet, wenn sowohl das Blei als das Silber als reine Metalle in den Prozess eingehen. Weil ich bei meinen elektrometrischen Messungen das Blei als Amalgam verwandte, dürfen die beiden oben gefundenen Werte von U nicht direkt verglichen werden; sie müssen vielmehr unter sich um einen Betrag verschieden sein, der der (differentialen) Lösungswärme des Bleies in Quecksilber bei der Konzentration 0·72% gleich ist.

Zur Bestimmung dieser Wärmemenge wurden vier Elemente des Typus:

$$Pb_{met.\,krist.} \mid PbCl_2\text{-Lösung: } 0{\cdot}7368\% \mid Pb_{Amalgam:\,0{\cdot}72\%}$$

mit kristallinischem, elektrolytisch ausgefälltem Blei als erste Elektrode zusammengestellt und die elektromotorischen Kräfte gemessen. Die Mittelwerte der vorzüglich übereinstimmenden Einzelwerte sind in Tabelle 6 verzeichnet.

Die Werte von π' sind nach der linearen Interpolationsformel:

$$\pi = 0{\cdot}0051 + 0{\cdot}000233\,t$$

berechnet. Da diese den Versuchsergebnissen sich anschliesst, darf man

[1]) Thermochemische Untersuchungen III, 337. 381.

auch hier die Wärmetönung als konstant ansehen und findet somit:

$$U = (0{\cdot}0051 - 273 \,.\, 0{\cdot}000233)\, 96540 \,.\, 0{\cdot}2394 \text{ kal.}$$

oder:

$$U = -1350 \text{ kal.}$$

Tabelle 6.

t	π	π'	Δ
9·0	0·0069	0·0071	+ 0·0002
19·0	0·0095	0·0094	− 0·0001
29·0	0·0118	0·0118	0
49·0	0·0167	0·0164	− 0·0003
59·0	0·0191	0·0187	− 0·0004
69·0	0·0213	0·0211	− 0·0003
79·0	0·0235	0·0234	− 0·0001
89·0	0·0255	0·0258	+ 0·0003

Die Lösungswärme des Bleies in Quecksilber ist also negativ gefunden worden, was mit Mazottos Angaben übereinstimmt. Wenn man den gefundenen Wert zu den oben genannten elektrometrisch bestimmten addiert, ergibt sich:

$$U = 13760 \text{ kal.} - 1350 \text{ kal.} = 12410 \text{ kal.},$$

was mit dem Werte Thomsens:

$$U = 12005 \text{ kal.}$$

in genügendem Einklang steht.

Der negativen Lösungswärme entsprechend, steigt die Löslichkeit des Bleies in Quecksilber mit der Temperatur. Wie G. Meyer[1]) u. a. gezeigt haben, sind die Gasgesetze gültig für Lösungen in Quecksilber. Es lässt sich daher die Lösungsaffinität durch die Beziehung:

$$A_{\text{mol}} = 4{\cdot}58 \,.\, T \,.\log \frac{s}{\gamma} \text{ kal.}$$

ausdrücken. Wir haben ferner nach Tabelle 6:

$$A_{\text{äquiv.}} = (0{\cdot}0051 + 0{\cdot}000233\, t) \,.\, 96540 \,.\, 0{\cdot}2394,$$

wenn $\gamma = 0{\cdot}72\,(^0/_0)$. Weil nun die in Quecksilber gelösten Metalle einatomig sind[2]), ist $A_{\text{mol}} = 2 \,.\, A_{\text{äquiv.}}$ und mithin:

$$4{\cdot}58\; T \,.\log \frac{s}{\gamma} = 2 \,.\, (0{\cdot}0051 + 0{\cdot}000233)\, t\, 96540 \,.\, 0{\cdot}2394\,.$$

Mittels dieses Ausdrucks berechnet man für s (in $^0/_0$ ausgedrückt):

$$\log s = \frac{57{\cdot}0 + 10{\cdot}11\, t}{1250 + 4{\cdot}58\, t},$$

[1]) Diese Zeitschr. 7, 477 (1891).

[2]) G. Meyer, loc cit. — Ramsay, Journ. Chem. Soc. 1889, 521. — Tammann, Diese Zeitschr. 3, 441 (1889).

was für $t = 15^0$ $s = 1{\cdot}44\,\%$ ergibt mit der Angabe Gouys[1]): $s = 1{\cdot}3\,\%$ genügend übereinstimmend.

Wir kehren nun zu den ursprünglichen Messungen zurück und suchen aus diesen die Lösungsaffinität des Chlorbleies zu berechnen. Dies geschieht für die konzentriertere Lösung mittels der Zahlen in Tabelle 3 und 4. Wir finden dann die unten in Tabelle 7 angeführten Werte.

Tabelle 7.

t	π	π'	Δ
0	— 0·0033	— 0·0038	— 0·0005
16·7	+ 0·0058	+ 0·0057	— 0·0001
30·5	0·0128	0·0130	+ 0·0002
40·5	0·0177	0·0177	0
49·3	0·0216	0·0217	+ 0·0001
58·3	0·0251	0·0255	+ 0·0004
67·0	0·0285	0·0288	+ 0·0003
76·3	0·0322	0·0321	— 0·0001
84·0	0·0349	0·0347	— 0·0002
92·2	0·0371	0·0370	— 0·0001

π' ist hier nach der Interpolationsformel:

$$\pi' = -0{\cdot}0038 + 0{\cdot}000604\,t - 0{\cdot}00000176\,t^2$$

berechnet, welche bei niedrigern Temperaturen als $6{\cdot}4^0$ negative Werte für π' ergibt. Unterhalb dieser Temperatur ist die benutzte Lösung somit übersättigt, und die Löslichkeit des Chlorbleies beträgt bei $6{\cdot}4^0$ eben $0{\cdot}7368\,\%$.

Für die verdünntere Lösung berechnet man in analoger Weise aus Tabelle 3 und 5 die in Tabelle 8 verzeichneten Werte:

Tabelle 8.

t	π	π'	Δ
0	0·0228	0·0223	— 0·0005
16·7	0·0329	0·0330	+ 0·0001
30·5	0·0406	0·0409	+ 0·0003
40·5	0·0461	0·0463	+ 0·0002
49·3	0·0505	0·0507	+ 0·0002
58·3	0·0545	0·0550	+ 0·0005
67·0	0·0585	0·0587	+ 0·0002
76·3	0·0627	0·0626	— 0·0001
84·0	0·0656	0·0654	— 0·0002
92·2	0·0681	0·0679	— 0·0002

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 187 (1895).

in welcher π' nach der Formel:

$$\pi_2 = 0{\cdot}0223 + 0{\cdot}000\,668\,t - 0{\cdot}000\,001\,84\,t^2$$

berechnet ist.

Der ungewohnt grosse Temperaturkoeffizient verrät in den beiden Fällen eine stark endotherme Reaktion. Wir finden bei 0°:

$$\frac{d\pi_1}{dT} = 0{\cdot}000\,604\,,$$

$$\frac{d\pi_2}{dT} = 0{\cdot}000\,668\,.$$

Für die folgenden Berechnungen drücken wir die gefundenen Affinitäten in kal. aus, was durch Multiplikation der Werte von π mit $96540 \times 0{\cdot}2394$ geschieht. Wir erhalten dann:

$$A_1 = -88 + 13{\cdot}97\,t - 0{\cdot}0407\,t^2,$$
$$A_2 = 515 + 15{\cdot}44\,t - 0{\cdot}0426\,t^2,$$

und ferner:

$$\frac{dA_1}{dT} = 13{\cdot}97 - 0{\cdot}0814\,t,$$

$$\frac{dA_2}{dT} = 15{\cdot}44 - 0{\cdot}0852\,t,$$

$$\frac{d^2A_1}{dT^2} = -0{\cdot}0814,$$

$$\frac{d^2A_2}{dT^2} = -0{\cdot}0852.$$

Die Berechnung von A nach Formel (11) ist nun leider unmöglich, weil die Wärmekapazität der Chlorbleilösungen nicht bekannt ist. Versuche, welche ich angestellt habe zur Ermittlung der Lösungswärme des Chlorbleies in Abhängigkeit von der Temperatur blieben erfolglos wegen der geringen Lösungsgeschwindigkeit des Salzes. Die Berechnungen sind daher in umgekehrter Weise ausgeführt, indem die Kurve der Wärmetönung aus den obigen Ausdrücken für A_1, A_2 und die Temperaturkoeffizienten mittels der Formel:

$$U = A - T.\frac{dA}{dT}$$

berechnet worden sind. Dies ergibt U in kal. ausgedrückt:

$$U_1 = -3901 + 22{\cdot}21\,t + 0{\cdot}0407\,t^2,$$
$$U_2 = -3700 + 23{\cdot}26\,t + 0{\cdot}0423\,t^2,$$

oder, wenn diese Gleichungen durch lineare Ausdrücke ersetzt werden — was mit genügender Genauigkeit möglich ist:

$$U_1 = -3888 + 26{\cdot}0\,t$$
$$U_2 = -3688 + 27{\cdot}5\,t.$$

Diese Werte sind also die elektrometrisch bestimmten differentialen Lösungswärme des Chlorbleies für die Konzentration 0·7368 und 0·2736%.

Nun hat Thomsen[1]) die integrale Lösungswärme des Chlorbleies bei 18° und der Sättigungskonzentration $\gamma = 0{\cdot}066$ Äquiv. bestimmt und den Wert: $l_s = -3400$ kal.
gefunden. Bei 18° ist $U_1 = \lambda_1 = -3420$, $U_2 = \lambda_2 = -3193$ und mithin, wenn wir eine lineare Abhängigkeit der Lösungswärme von der Konzentration annehmen (was für die verdünnten Lösungen wohl zulässig sein muss):

$$-\lambda_\gamma = 3058 + 6810\,\gamma.$$

γ bedeutet hier die Äquivalentkonzentration. Durch Differentiation der Gleichung (16) erhält man mit Berücksichtigung der gemachten Annahme:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial \gamma} = 2\,\frac{\partial l}{\partial \gamma},$$

und also: $$-l_\gamma = 3058 + 3405\,\gamma.$$
Setzt man hier $\gamma = s = 0{\cdot}066$, so ergibt sich:

$$l_s = -3282 \text{ kal.},$$

was mit dem Thomsenschen Wert vorzüglich übereinstimmt.

Zur Berechnung der Temperaturänderung der integralen Lösungswärme und somit der Wärmekapazität der Chlorbleilösungen benutzen wir die obigen Ausdrücke für $U_1 = \lambda_1$ und $U_2 = \lambda_2$, aus welchen erhalten wird:

$$\frac{\partial \lambda_\gamma}{\partial T} = 28{\cdot}4 - 45{\cdot}0\,\gamma,$$

und es ergibt sich somit für die Temperaturkoeffizienten der integralen Lösungswärme:

$$\frac{\partial l_\gamma}{\partial T} = 28{\cdot}4 - 22{\cdot}5\,\gamma.$$

Für die benutzten Konzentrationen $\gamma_1 = 0{\cdot}0530$ und $\gamma_2 = 0{\cdot}0197$ wird: $\frac{\partial l_\gamma}{\partial T} = 27{\cdot}2$ und $28{\cdot}0$, also von den Werten von $\frac{\partial \lambda_\gamma}{\partial T}$ nur wenig verschieden. Setzen wir nun in der Gleichung $\frac{\partial l_\gamma}{\partial T} = c - c_\gamma$ den Wert der Wärmekapazität des kristallisierten Chlorbleies: $c = 9{\cdot}2$ (für ein Äquivalent nach Regnault), so finden wir:

[1]) Thermochemische Untersuchungen III, 337.

$$c_{\gamma_1} = 9{\cdot}2 - 27{\cdot}2 = -18{\cdot}0$$
$$c_{\gamma_2} = 9{\cdot}2 - 28{\cdot}0 = -18{\cdot}8,$$

welche den Werten für Lösungen analoger Salze entsprechen.

In Tabelle 9 sind die nach den Interpolationsformeln berechneten Werte von A und U in kal. ausgedrückt, nebeneinander gestellt.

Tabelle 9.

t	U_1	A_1	U_2	A_2
0	— 3888	— 88	— 3688	+ 515
10	3628	+ 48	3413	665
20	3368	175	3138	807
30	3108	294	2863	940
40	2848	406	2588	1065
50	2588	509	2313	1180
60	2328	604	2038	1288
70	2068	691	1763	1387
80	1808	770	1488	1477
90	1548	840	1213	1560
100	1288	902	938	1633

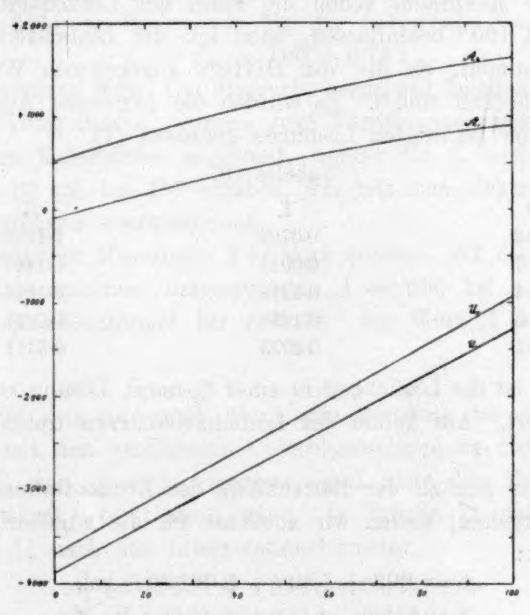


Fig. 7.

Der Inhalt dieser Tabelle ist in Fig. 7 graphisch wiedergegeben. Wie daraus ersichtlich, stimmt der allgemeine Verlauf der Kurven A und U mit dem der theoretischen Kurven in Fig. 1 überein. Es sind

freilich keine der ausgezeichneten Punkte: T_o, T_e oder T_i (aber wohl T_o') realisiert worden, allein es tritt sehr deutlich hervor, dass λ_1 und λ_2 bei bzw. etwa 150° und etwa 135° Null werden müssen, und dass demgemäss bei ein wenig höherer Temperatur das Maximum der Affinität auftreten muss.

Aus den Maxima der Lösungsaffinität lässt sich nichts sicheres über das Maximum der Löslichkeit des Chlorbleies schliessen. Dieser Punkt tritt auf, wenn $\lambda_{s\,max.} = 0$. Weil nun $s_{max.}$ viel grösser als die benutzten Konzentrationen $\gamma_1 = 0{\cdot}0530$ und $\gamma_2 = 0{\cdot}0197$ ist, weil dies schon für die Löslichkeit bei 100° der Fall ist, muss $\lambda_{s\,max.}$ viel kleiner und auch mit der Temperatur weniger ansteigend als die den verdünntern Lösungen zugehörigen Lösungswärmen sein, und die Kurve für $\lambda_{s\,max.}$ kann daher zuerst bei bedeutend höherer Temperatur die Temperaturachse durchschneiden. Eine Schätzung dieser Temperatur ist jedoch unmöglich, weil der Ausdruck: $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial \gamma}\right)_T$ = konst. bei so hohen Konzentrationen sicher nicht mehr gilt. Um zu untersuchen, ob das Auftreten des Maximums schon die Form der Löslichkeitskurve zwischen 20 und 100° beeinflussen, habe ich die Löslichkeit in diesem Intervalle bestimmt, da die von Ditte[1]) angegebenen Werte augenscheinlich fehlerhaft sind[2]). Es wurden die folgenden Äquivalentkonzentrationen der gesättigten Lösungen gefunden (I).

Tabelle 10.

t	I.	II.
20·3	0·0705	0·1208
34·7	0·0917	0·1467
52·4	0·1219	0·1814
72·5	0·1658	0·2277
100·1	0·2393	0·3111

Unter II ist die Löslichkeit in einer $^1/_2$-norm. Lösung von Natriumnitrat angeführt. Auf keiner der Löslichkeitskurven treten Inflexionspunkte auf.

Indem wir nun zu der Betrachtung des Konzentrationsänderungsvorgangs übergehen, stellen wir zunächst für die zugehörige Affinität den Ausdruck:

$$A = 603 + 1{\cdot}50\,t - 0{\cdot}00196\,t^2 \text{ kal.}$$

auf, welcher aus den beiden Ausdrücken für die Lösungsaffinität zu

[1]) Compt. rend. **92**, 718.

[2]) Zuerst später bemerkte ich die genauern Bestimmungen D. M. Lichtys (Journ. Amer. Chim. Soc. **25**, 469. 1903).

erhalten ist. Aus diesen berechnet sich der ungefähre Wert von U:

$$U = 192 - 1{\cdot}5\,t \text{ kal.},$$

und daraus berechnet man mittels der Formel (18):

$$U = \lambda_{\gamma_2} - \lambda_{\gamma_1} = l_{\gamma_2} - l_{\gamma_1} + \gamma_2\left(\frac{\partial l_\gamma}{\partial \gamma}\right)_2 - \gamma_1\left(\frac{\partial l_\gamma}{\partial \lambda}\right)_2,$$

und indem wir, wie früher:

$$\left(\frac{\partial l_\gamma}{\partial \gamma}\right)_1 = \left(\frac{\partial l_\gamma}{\partial \gamma}\right)_2$$

setzen:

$$l_{\gamma_2} - l_{\gamma_1} = 192 - 1{\cdot}5\,t + (\gamma_2 - \gamma_1)\,.\,\frac{\partial l_\gamma}{\partial \gamma}\,.$$

Weil nun:

$$\frac{\partial \lambda_\gamma}{\partial \gamma} = -6000 - 45\,t,$$

und mithin:

$$\frac{\partial l_\gamma}{\partial \gamma} = -3000 - 22{\cdot}5\,t,$$

finden wir:

$$l_{\gamma_2} - l_{\gamma_1} = 100 + 0{\cdot}75\,t,$$

einen Wert, der von der differentialen Konzentrationsänderungswärme bedeutend abweicht. Wenn wir nun einsetzen $f_{\gamma_1} - f_{\gamma_2} = l_{\gamma_2} - l_{\gamma_1}$ (siehe Seite 661), so finden wir für die integrale Verdünnungswärme:

$$f_{\gamma_1} - f_{\gamma_2} = 100 + 0{\cdot}75\,t,$$

also einen positiven Wert. Um diesen in bezug auf Zeichen und Grössenordnung zu kontrollieren, wurden zwei Verdünnungsversuche im oben beschriebenen Kalorimeter angestellt, welche für $f_{\gamma_1} - f_{\gamma_2}$ einen Wert von etwa $+60$ kal. bei 19^0 ergaben, was mit dem elektrometrisch bestimmten genügend übereinstimmt.

Die erwähnten Messungen Fernaus ergeben, auf die von mir benutzten Konzentrationen umgerechnet, $A = 660$ kal., während aus meiner Interpolationsformel für $t = 24^0$ der Wert $A = 638$ zu berechnen ist.

Es bleibt nun nur noch übrig, die Resultate der ursprünglichen Messungen mit den verdünnten Chlorbleilösungen zu diskutieren. Sie sind deshalb von grossem Interesse, weil hier das Maximum der Affinität direkt bestimmt wird. In Tabelle 11 sind die Werte von A und U, nach den Interpolationsformeln:

$$A_1 = 11163 + 4{\cdot}678\,t - 0{\cdot}04068\,t^2,$$
$$A_2 = 11768 + 6{\cdot}088\,t - 0{\cdot}04264\,t^2,$$
$$U_1 = 9886 + 24{\cdot}56\,t,$$
$$U_2 = 10106 + 26{\cdot}33\,t$$

berechnet, zusammengestellt.

Tabelle 11.

t	A_1	U_1	A_2	U_2
0	11163	9886	11768	10106
10	11206	10132	11825	10369
20	11241	10377	11873	10632
30	11267	10623	11913	10896
40	11285	10868	11944	11159
50	11295	11114	11966	11422
60	11298	11359	11980	11686
70	11292	11605	11986	11949
80	11277	11851	11985	12212
90	11255	12096	11972	12476
100	11226	12342	11951	12739

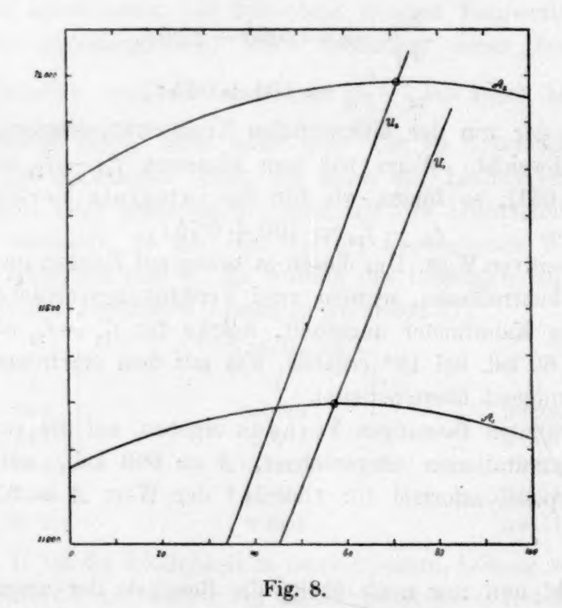


Fig. 8.

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass das Maximum von A_1 zwischen 50 und 60°, von A_2 zwischen 70 und 80° liegen muss. Die Interpolationsformeln ergeben:

$$T_{i,1} = 57{\cdot}5^0$$
$$T_{i,2} = 71{\cdot}4^0.$$

Bei diesen Temperaturen werden auch U und A gleich. In Fig. 8 sind die Ergebnisse graphisch wiedergegeben. Wir sehen, dass die Kurven den theoretischen, in Fig. 2 dargestellten, entsprechen.

4. Versuche mit Chlorkalium.

Eine exakte Bestimmung der Lösungsaffinität mittels elektrometrischer Messungen ist nur dann zu erreichen, wenn die Berührung verschieden beschaffener Flüssigkeitsschichten im Elemente vermieden wird. In dieser Hinsicht leisten die gewöhnlichen, sogenannten „Konzentrationsketten ohne Überführung", die ich für die Messungen mit Bleichlorid verwandte, gute Dienste[1]). Bei den Messungen mit Chlorkalium war eine so einfache Versuchsanordnung nicht möglich. Gerade für diesen Stoff stellt sich aber die Methode der Diffusionselemente besonders günstig, weil die Überführungszahlen seiner Komponenten bei gewöhnlicher und auch bei höherer Temperatur beinahe gleich sind. Ich habe deshalb gemeint, auf diesen Fall die Methode anwenden zu können, obwohl sie in theoretischer Hinsicht nicht ganz einwandsfrei ist.

Die Ketten wurden nach dem Schema:

$$Ag.AgCl \mid KCl_s \mid KCl_\gamma \mid AgCl.Ag$$

zusammengestellt. Nennt man die elektromotorische Kraft π und die Überführungszahl des Kaliums n, so wird die Lösungsaffinität in Kalorien ausgedrückt:

$$A = \frac{\pi}{n} \cdot 96540 \,.\, 0{\cdot}2394 \,,$$

oder wenn wir $n = {}^1\!/_2$ setzen:

$$A = 2\pi \,.\, 96540 \,.\, 0{\cdot}2394 \,.$$

Die Konzentration der verdünnten Lösung betrug $\gamma = 0{\cdot}2775$, was der Zusammensetzung $KCl + 200 H_2O$ entspricht. Die zweite Lösung war mit festem Chlorkalium gemischt und deshalb mit diesem Salze bei allen Versuchstemperaturen gesättigt. Die Kontakte der beiden Lösungen wurden nicht etwa durch Hebervorrichtungen, sondern durch eine besondere Einrichtung der Elemente mittels einer Sandschicht vermittelt. Diese Verbindung blieb während der ganzen Versuchsdauer geschlossen.

Die Mittelwerte vier übereinstimmender Einzelelemente neben den entsprechenden Werten von A sind in Tabelle 12 verzeichnet.

Tabelle 12.

t	π	A
0	0·0562	2598
14·2	0·0637	2944

[1]) Eine völlige Einheitlichkeit der Elektrolytlösung ist natürlich auch für derartige Ketten wegen Löslichkeit der „Depolarisatoren" nicht zu erreichen. Sind aber die Löslichkeiten so gering, dass keine messbare Potentialänderung der in Lösung befindlichen Stoffe bewirkt wird, werden die kleinen Konzentrationsunterschiede ohne Belang.

t	π	A
30·1	0·0712	3291
45·2	0·0782	3615
60·2	0·0850	3929
76·0	0·0917	4239
90·3	0·0968	4475

Dass A mit der Temperatur anwächst, stimmt mit der negativen Lösungswärme des Chlorkaliums überein. Stellt man die Resultate graphisch dar, so ergibt sich eine zur Temperaturachse gekrümmte Kurve, was der Verminderung der Wärmekapazität beim Lösungsvorgange entspricht. Quantitativ vergleichbare Zahlen erhalten wir durch Bestimmung der Abhängigkeit der Lösungswärme des Chlorkaliums von der Temperatur, was mittels der schon beschriebenen kalorimetrischen Kompensationsmethode geschah.

Bei jeder Temperatur wurden fünfmal 2·760 g Chlorkalium bei steigender Konzentration gelöst. In Tabelle 13 sind die gefundenen Wärmetönungen nach der Formel: $-U = \pi^2 . \theta . 0{\cdot}2870$ kal. berechnet, zusammengestellt. π bedeutet hier die Spannung der Stromquelle in Volt, θ die Stromzeit in Sekunden ausgedrückt, $\varDelta$ ist die Korrektion, $-U_k$ die korrigierte Wärmetönung.

Tabelle 13.

π	θ	$-U$	$\varDelta$	$-U_k$
t = 19·71:				
3·944	1005	4486	−16	4470
3·933	1000	4439	+ 4	4443
3·952	975	4370	+34	4404
3·943	981	4376	+ 6	4382
3·933	979	4345	− 9	4336
t = 25·04:				
3·965	949	4281	−15	4266
3·958	938	4217	+28	4245
3·961	940	4232	− 5	4227
3·946	942	4209	− 8	4201
3·927	943	4173	+ 7	4180
t = 30·05:				
3·942	903	4026	+21	4047
3·937	905	4024	+22	4046
3·955	909	4079	−19	4060
3·949	900	4027	− 4	4023
3·941	902	4020	+27	4047
t = 40·33:				
3·965	812	3663	+ 2	3665
3·983	805	3665	− 3	3660

π	θ	U	Δ	U_k
3·981	807	3670	+ 4	3674
3·997	801	3672	— 4	3668
3·991	810	3702	— 28	3674

Wie die Tabelle erweist, zeigen die gefundenen Wärmetönungen bei 19·71 und 25·04° eine stetige — und zwar bei der niedrigern Temperatur die grösste — Abnahme mit steigender Konzentration. Bei den beiden höhern Temperaturen findet solches nicht mehr statt, und die Zahlen sind hier auch schwankender. Doch lassen sie erkennen — worauf die bei niedrigern Temperaturen gefundenen Werte auch hindeuten —, dass die Änderungen mit der Konzentration bei 30 und 40° nur gering sind.

Wenn die integrale Lösungswärme aus den bei 19·71 und 25·04° gefundenen Werten berechnet wird, so findet man:

γ	$-l_\gamma$ ($t = 19·71°$)	$-l_\gamma$ ($t = 25·04°$)
0·0925	4470	4266
0·1850	4457	4255
0·2770	4439	4246
0·3700	4425	4235
0·4625	4407	4224

und man berechnet dann mittels der Formel (16) aus diesen Zahlen die differentiale Lösungswärme. Die für 30·05 und 40·33° angeführten Werte sind wegen der geringen Änderung mit der Konzentration als Mittel der in Tabelle 13 angeführten Zahlen berechnet:

t	l_γ $(= 0·2775)$	λ_γ $(= 0·2775)$
19·71	— 4439	— 4391
25·04	— 4246	— 4213
30·05	— 4046	— 4046
40·33	— 3668	— 3668

Zum Vergleiche soll angeführt werden, dass J. Thomsen[1]) bei 18° und derselben Konzentration $l = -4440$ kal. gefunden hat. E. v. Stackelberg[2]) gibt für $t = 18°$ und $\gamma = 0·554$ den Wert -4280 kal. an.

Die Berechnung des Temperaturkoeffizienten der Lösungswärme ergibt:

$$\frac{dl}{dT} = \frac{771}{20·6} = 37·4,$$

und wir erhalten mithin, wenn wir $\frac{dl}{dT} = c - c_\gamma$ setzen und den Wert der Wärmekapazität $c = 12·9$ des kristallinischen Chlorkaliums einführen:

[1]) Thermochemische Untersuchungen III, 197.

[2]) Diese Zeitschr. 26, 544 (1898).

$$c_\gamma = -24{\cdot}5,$$

einen Wert, der mit dem Thomsenschen $c_\gamma = -35$ nicht übereinstimmt. Ich glaube aber, dass er grösseres Zutrauen als dieser verdient, weil die von Thomsen benutzte Methode zur Bestimmung der Wärmekapazität von Salzlösungen für die prozentische Ermittlung der Wärmekapazität der gelösten Salze sehr ungeeignet ist, wenn die Lösungen verdünnt sind. Ein Fehler von 1‰ im Versuche gibt nämlich einen Fehler von 10% im Resultate. Ich erachte daher die von mir benutzte Methode als die einzige zuverlässige für verdünnte Lösungen.

Aus Formel (21) berechnet man den Temperaturkoeffizienten der differentialen Lösungswärme bei der Konzentration $\gamma = 0{\cdot}2775$ zu:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial \gamma} = +33{\cdot}3.$$

Die differentiale Lösungsaffinität des Chlorkaliums lässt sich nun mittels Formel (11) berechnen, wenn wir $T_1 = 273$, $U_1 = -5058$ und $c_2 - c_1 = -33{\cdot}3$ setzen. Den Wert $A_1 = 2598$ entnimmt man der Tabelle 12. Man findet dann:

$$A = 248{\cdot}3\,T - 14148 - 33{\cdot}3\,T \ln T.$$

Die aus diesem Ausdrucke zu berechnenden Zahlen (A') sind neben den direkt gefundenen (A) in Tabelle 14 verzeichnet.

Tabelle 14.

t	A	A'
0	2598	(2598)
14·2	2944	2985
30·1	3291	3388
45·2	3615	3745
60·2	3929	4077
76·0	4239	4402
90·3	4475	4679

Wir finden einen mit der Temperatur steigenden Unterschied zwischen A und A', welcher bei 90·3° etwa 4·5% beträgt. In Anbetracht verschiedener möglicher Fehlerquellen, wie z. B. die Annahme konstanter, von der Temperatur unabhängiger elektrolytischer Überführungszahlen, oder konstanter Wärmekapazität der Chlorkaliumlösungen, dürfen wir doch die Übereinstimmung als genügend ansehen.

III. Schmelzvorgänge und allotrope Umwandlungen.

Wie früher[1]) gezeigt, lässt sich leicht die Affinität bei Schmelzvorgängen und allotropen Umwandlungen aus Formel (12) berechnen,

[1]) Kgl. danske Vidensk. Selsk. Skrifter, 7. R., Nat. og math. Afd. II, 3 (1904). Siehe auch diese Zeitschr. **55**, 371 (1906).

wobei nur die Schmelzwärme, die Differenz der Wärmekapazitäten und der Schmelzpunkt bekannt sein muss. Übertragen wir die Seite 649 erwähnten allgemeinen Folgerungen der Theorie auf die speziellen hier zu besprechenden Vorgänge, so begegnet uns die schon erwähnte Möglichkeit eines zweiten (untern) Schmelz- oder Umwandlungspunktes. Weil dieselben Resultate auch von anderer Seite durch Betrachtung der Schmelz- oder Umwandlungskurven erreicht worden sind, mögen die Ergebnisse zuerst von diesem Gesichtspunkte aus diskutiert werden.

1. Tammanns Theorie der Schmelzkurven.

Erst durch die experimentellen Untersuchungen Tammanns sind wir in den Besitz zahlreicher und genauer Messungen der Abhängigkeit der Schmelz- und Umwandlungspunkte vom Drucke gesetzt worden. Die kritische Bewertung der gefundenen Resultate hat bekanntlich zur Theorie der geschlossenen Schmelzkurve geführt.

Indem wir die Elemente der Tammannschen Theorie als bekannt voraussetzen, wollen wir ihre Bedeutung für die Annahme zweier Schmelz- oder Umwandlungspunkte kurz betrachten. Denken wir uns die Schmelzkurve in einem p-T-Diagramm dargestellt und die Gerade $p = p_1$ gezogen, dann finden wir, dass diese die voll entwickelte Schmelzkurve in keinem oder in zwei (im Grenzfalle zusammenfallenden) Punkten durchschneiden muss. Wir können natürlich immer die Lage von p_1 so wählen, dass Schneiden stattfindet, und es müssen dann bei diesem Drucke immer zwei Schmelzpunkte gefunden werden. Wenn die Schmelzkurve in ihrer vollen Entwicklung durch die Druckachse ($T = 0$) behindert wird, ist dies dagegen nicht immer der Fall, und wir müssen als weitere Bedingung für das Auftreten zweier Schmelzpunkte die Realisierbarkeit des Druckmaximums oder -minimums setzen. Diese beiden Punkte sind durch die neutrale Kurve $R = 0$ verbunden, und die notwendige Bedingung für das Auftreten des untern Schmelzpunktes bei einem bestimmten Drucke p_1 wird daher, dass die Gerade $p = p_1$ die neutrale Kurve in einem realisierbaren Punkte durchschneidet, was ferner auf die Forderung hinauskommt, dass die Schmelzwärme beim betrachteten Drucke bei irgend einer Temperatur durch den Nullwert geht. Diese Forderung ist mit der Seite 649 aufgestellten identisch. Dass ihr Genügen auch die hinreichende Bedingung für das Auftreten zweier Schmelzpunkte ist, geht aber nicht aus der unmittelbaren Betrachtung der Schmelzkurve hervor. Es können vielmehr umgekehrt aus den Seite 649 abgeleiteten Beziehungen für die relative Lage von T_e

und T_0' Schlüsse über den allgemeinen Verlauf der Schmelzkurven bei niedrigen Temperaturen gezogen werden.

Fragt man nun, ob ein unterer Schmelzpunkt irgend realisiert worden ist, so muss verneinend geantwortet werden. Die Betrachtung der Kurve der Schmelzwärme, welche mittels der spezifischen Wärme des Kristalls und seiner Schmelze zu berechnen ist, lehrt jedoch, dass der Nullpunkt der Wärmetönung in vielen Fällen bei ziemlich hoher (d. h. oberhalb 100° absol.) Temperatur liegen muss. Dies ist z. B. für verschiedene Hydrate und für viele organische Stoffe gefunden worden, und die Ergebnisse der neuesten kritischen Untersuchungen[1]) über die Wärmekapazitäten und ihre Abhängigkeit von der Temperatur scheinen die Richtigkeit dieser Annahme eher zu stützen als abzuschwächen. Liegt aber ein solcher Nullpunkt für die Schmelzwärme vor, dann ist das Auftreten des zweiten Schmelzpunktes eine notwendige Folgerung der thermodynamischen Theorie.

Bei den Umwandlungsvorgängen liegt die Sache insofern günstiger, als schon für mehrere polymorphe Kristallarten die maximalen Schmelzdrucke und somit die Nullpunkte der Umwandlungswärme „auf der Umwandlungskurve“ realisiert worden sind[2]). Die rückläufigen Äste der Schmelzkurven sind aber wenig entwickelt, und die sehr erwünschte Fortsetzung der Kurve bis zu höhern Temperaturen wird durch die im Tripelpunkte eintretende Schmelzung behindert. Jedoch sind diese ersten Bestätigungen eines wichtigen Punktes der Schmelz- und Affinitätstheorien von grösstem Interesse[3]). Nicht weniger wichtig sind aber die von Tammann aufgefundenen Umwandlungskurven, die zur Temperaturachse gekrümmt, mit wachsender Temperatur zu höhern Drucken gehen. Alle solche Umwandlungskurven geben ja nämlich beim Drucke $p = 0$ untere Umwandlungspunkte (T_0', siehe Fig. 1), weil die entsprechenden Punkte der neutralen Kurve $R = 0$ bei höhern Temperaturen liegen müssen. Für die untern Umwandlungspunkte gilt, wie leicht ersichtlich: $\left|\frac{dU}{dT}\right| < 0$ (für die obern Umwandlungspunkte umgekehrt $\left|\frac{dU}{dT}\right| > 0$). Betrachten wir die Umwandlung der oberhalb der untern Umwandlungstemperatur (T_0') stabilen Modifikation S_1, also den Vorgang $S_1 \rightarrow S_2$,

[1]) Bogojawlensky, Chem. Centralbl. 1905, II, 945. Besonders scheint der Nullpunkt der Schmelzwärme des Wassers höher zu liegen als bisher angenommen.

[2]) Kristallisieren und Schmelzen S. 302. 308. 315.

[3]) Es sei hier auch die Beobachtung Wallerants erwähnt, nach dem Cäsiumnitrat innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls hexagonal kristallisiere, ausserhalb desselben dagegen regulär: Compt. rend. **137**, 805.

so sehen wir erstens, dass die Wärmetönung U unterhalb T_0' positiv sein muss, ferner, dass $\frac{dU}{dT} = c_1 - c_2 < 0$. Es muss, mit andern Worten, die Wärmekapazität c_1 der bei höherer Temperatur stabilen Modifikation kleiner sein als c_2.

Kurven von der oben genannten Form hat Tammann für folgende Stoffe: Eis, Jodsilber, Phenol, Jodmethylen, Ammoniumnitrat und Schwefel gefunden. Für die vier erstgenannten Stoffe sind die Unterschiede der Wärmekapazitäten nicht bekannt. Bei der Umwandlung des Ammoniumnitrats bei 32·4° sind aber die beiden Werte: $c_1 = 0{\cdot}355$, $c_2 = 0{\cdot}407$, und es findet also tatsächlich Übereinstimmung statt. Für Schwefel (Umwandlung bei 95·4) ist dagegen $c_1 - c_2 = 0{\cdot}007$, was nur durch die Annahme einer kompliziertern Form für die Umwandlungskurve erklärt werden kann. Es wäre von grossem Interesse, auch die vier andern Stoffe in bezug auf Wärmekapazität zu untersuchen.

2. Löslichkeitsbestimmungen.

Die molekulare Schmelz- und Umwandlungsaffinität lässt sich, wenn die Gasgesetze für die gelösten Stoffe zu verwenden sind, nach der Formel:

$$A_{\text{mol.}} = RT.\ln\frac{s_1}{s_2}\cdot$$

berechnen, wenn wir die Umwandlung $S_1 \to S_2$ betrachten, und s die entsprechenden Löslichkeiten darstellt. Der Umstand, dass ausserhalb einer bestimmten Temperaturintervalls immer mit nicht stabilen Systemen zu arbeiten ist, bereitet aber gewöhnlich der Ermittlung des Löslichkeitsverhältnisses besondere Schwierigkeiten. Doch können im Bereich der sogenannten metastabilen Zustände die Löslichkeiten oft leicht bestimmt werden, und dies ist bisweilen auch der Fall für die labilen Zustände, wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit nicht zu gross ist.

Die Bestimmungen sind unterhalb des Schmelzpunktes auszuführen. Wenn S_1 das flüssige System darstellt, ist A, die Kristallisationsaffinität, positiv und mithin $s_1 > s_2$, was verschiedene Autoren auch gefunden haben[1]. Wenn die Versuchstemperatur vom Schmelzpunkte weit entfernt ist, kann A grosse Werte annehmen, was anderseits wegen der logarithmischen Abhängigkeit den Wert von $\frac{s_1}{s_2}$ zu einer extremen Höhe steigern kann.

[1] Alexejew, Wied. Ann. **28**, 305 (1886). — Rothmund, Diese Zeitschr. **26**, 483 (1898). — Goldschmidt und Cooper, Diese Zeitschr. **26**, 711 (1898) u. a.

Unter den von mir untersuchten Substanzen gelang es nur für zwei: Salol und Traubenzucker, die Bestimmungen durchzuführen, und hier traten wegen gegenseitiger Löslichkeit der beiden flüssigen Phasen weitere Komplikationen ein. So schmolz das Salolpräparat „unter dem Lösungsmittel“ (42·4 % in Äthylalkohol) schon bei 37·6°, während der Schmelzpunkt der reinen Substanz bei 42·1° lag. Dementsprechend liegt der Schnittpunkt der beiden Löslichkeitskurven nicht bei dieser Temperatur, sondern bei etwa 38°.

Die Sättigung wurde durch Schütteln im Thermostaten erreicht. Das flüssige Salol kristallisierte auch bei 0° nicht spontan trotz mehrstündiger Rotation mit dem Lösungsmittel. Die in Tabelle 15 verzeichneten Zahlen geben die in 10 ccm Lösung befindlichen Mengen in g an.

Tabelle 15.

t	s_1	s_2	$\frac{s_1}{s_2}$
0 °	0·0184	0·0061	3·02
9·91	0·0262	0·0120	2·17
19·95	0·0375	0·0232	1·62
29·75	0·0526	0·0426	1·23
35·00	0·0652	0·0590	1·10

Nimmt man an, dass die Temperaturverschiebung des Löslichkeitsverhältnisses dem Gehalte an Lösungsmittel im flüssigen Salol proportional ist, und ferner, dass die gegenseitigen Löslichkeiten der beiden flüssigen Schichten parallel laufen, so ist doch eine Berechnung der Kristallisationsaffinität möglich. Man findet dann ($A_{mol.}$ in kal. ausgedrückt):

Tabelle 16.

t	$\left(\frac{s_1}{s_2}\right)_{korr.}$	$A_{mol.}$
0·5	3·02	542
10·8	2·17	436
21·6	1·62	282
32·7	1·23	126
38·7	1·10	59
42·1	1·00	0

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass $\frac{d^2 A}{dT^2}$ und mithin auch $c_2 - c_1$ negativ ist. Daraus folgt: $\left|\frac{dU}{dT}\right| > 0$, was den Tatsachen entsprechend den Schmelzpunkt als einen oberen charakterisiert.

Für kristallinischen und amorphen (geschmolzenen) Traubenzucker wurde Isobutylalkohol als Lösungsmittel verwandt. Neben der gewöhn-

lichen Methode zur Ermittlung der Löslichkeit kam auch die synthetische Methode von Alexejew[1]) zur Verwendung, welche besser geeignet ist, da die Umwandlung des geschmolzenen Traubenzuckers oft ziemlich schnell erfolgt. Die Bestimmungen sind weniger genau als beim Salol. In Tabelle 17 sind die in 5 ccm der gesättigten Lösungen befindlichen Mengen verzeichnet:

Tabelle 17.

t	s_1	s_2	$\frac{s_1}{s_2}$	$A_{mol.}$
15·0	0·0133	0·0009	15	1560
24·9	0·0177	—	—	—
25·2	0·0176	0·0013	13	1530
30·2	0·0221	—	—	—
33·8	0·0227	—	—	—
36·5	0·0235	—	—	—
40·0	0·0264	—	—	—
47·8	0·0319	0·0044	7·2	1270
65·5	0·0500	0·0098	5·1	1100

Vernachlässigt man den Einfluss der Löslichkeit des Lösungsmittels im flüssigen Traubenzucker, so berechnen sich die unter $A_{mol.}$ angeführten Werte für die molekulare Kristallisationsaffinität. Auch in diesem Falle ergibt sich eine zur T-Achse gekrümmte Kurve, was wie beim Salol den theoretischen Forderungen entspricht.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Emil Petersen für das mir erwiesene Wohlwollen während der Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank aussprechen.

[1]) Loc. cit.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über eine abnorme Erniedrigung der Umwandlungstemperatur bei Mischkristallen.

Von

H. E. Boeke.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Bei der Untersuchung der Mischkristalle von Na_2SO_4, Na_2MO_4 und Na_2WO_4[1]) stellte sich heraus, dass durch eine sehr geringe Na_2SO_4-Menge die Umwandlungstemperatur (431°) von γ- in δ-Na_2MO_4 sehr erheblich erniedrigt wird. Die Resultate dieser Bestimmungen sind in folgender Tabelle wiedergegeben, und Fig. 1 zeigt den Teil des Na_2MO_4-Na_2SO_4-Diagramms mit geringem Na_2SO_4-Gehalt.

Konzentration in Mol-%	Umwandlung γ-δ Na_2MO_4
Na_2SO_4	431°
99·945 Na_2MO_4 0·055 Na_2SO_4	396
99·9 „ 0·1 „	371
99·8 „ 0·2 „	342
99·6 „ 0·4 „	297
99 „ 1 „	248
98·6 „ 1·4 „	ca. 230
97 „ 3 „	Nicht wahrnehmbar bis 180°

In Fig. 2 ist ein Teil der Abkühlungskurven reproduziert.

Es ergibt sich also, dass die molekulare Erniedrigung der Umwandlungstemperatur (pro Mol auf 100 Mole fester Lösung) **600**° beträgt. Da in diesem Falle die Umwandlungswärme nicht erheblich ist, so schien mir hier ein Widerspruch zwischen Erfahrung und Theorie zu bestehen.

Um nach der Formel von van 't Hoff die Erniedrigung der Umwandlungstemperatur zu berechnen, ist die Kenntnis der Umwandlungswärme notwendig. Ich bestimmte dieselbe annähernd nach einer von G. Tammann[2]) angegebenen Methode aus der Abkühlungskurve des Na_2MO_4 und einer Vergleichssubstanz, indem ich mich der Formel:

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **50** (1906).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, **215—227** (1905).

$$q = -k \cdot c \cdot z \cdot \frac{dt}{dz}$$

bediente.

Hierin ist k ein Proportionalitätsfaktor, welcher von den Abkühlungsbedingungen abhängig ist.

c die spezifische Wärme der Phase oberhalb der Umwandlungs-, resp. Schmelztemperatur.

z die Zeitdauer der Umwandlung.

$-\frac{dt}{dz}$ die Abkühlungsgeschwindigkeit unmittelbar oberhalb der Umwandlungstemperatur.

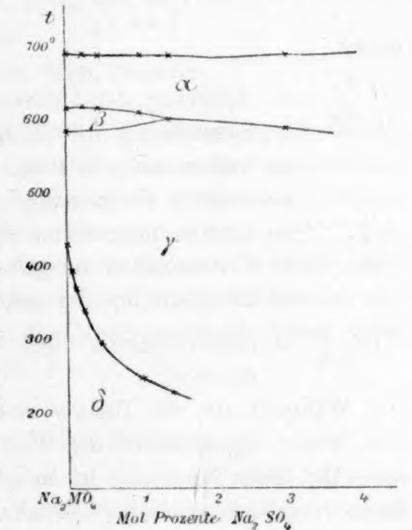


Fig. 1.

Als Vergleichssubstanz wurde $PbCl_2$ gewählt (Schmelzpunkt 501°). Die spezifische Wärme des flüssigen $PbCl_2$ ist von Ehrhardt[1] zu 0·1035 kal. bestimmt worden, diejenige des festen Na_2MO_4 ergibt sich aus dem Koppschen Gesetz zu $\frac{3.6{\cdot}4 + 4.4}{206{\cdot}1} = \frac{35{\cdot}2}{206{\cdot}1}$ kal. (206·1 = Molekulargewicht des Na_2MO_4).

Die Schmelzwärme des $PbCl_2$ ist nach Ehrhardt (loc. cit.) 20·90 kal.

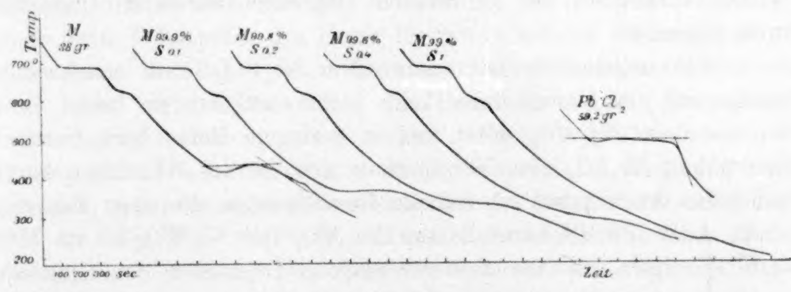


Fig. 2.

Bei Abkühlung unter gleichen Bedingungen von 38 g Na_2MO_4 und 59·24 g $PbCl_2$, also ungefähr gleichen Volumen, ergab sich auf diese Weise für die molekulare Umwandlungswärme Q des Na_2MO_4 **3330** kal. Die Genauigkeit dieser Zahl ist erfahrungsmässig auf 20% zu schätzen.

[1]) Wied. Ann. **24**, 257 (1885).

Setzt man diesen Wert in die van 't Hoffsche Formel ein, so erhält man die molekulare Depression zu **2·98°**.

Dieser Wert ist der maximale, nämlich für den Fall, dass sich in δ-Na_2MO_4 kein Na_2SO_4 löst. Wenn Na_2SO_4 sich auch in δ-Na_2MO_4 lösen würde, so würde dieser Wert der Depression nicht vergrössert, sondern verkleinert werden, wie die für diesen Fall abgeleitete[1]) Formel:

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = -\frac{RT^2}{Q_1}\left[1-\left(\frac{x_1}{x}\right)_0\right]$$

ergibt.

$\left(\frac{dT}{dx}\right)_0$ = Änderung der Umwandlungstemperatur für 1 Mol gelöste Substanz auf 100 Mole Lösung.

R = Gaskonstante = 0·02.

T = absolute Temperatur.

Q_1 = Umwandlungswärme des Lösungsmittels.

x_1 = Konzentration der gelösten Substanz nach der Umwandlung.

x = Konzentration der gelösten Substanz vor der Umwandlung.

$\left(\frac{x_1}{x}\right)_0$ = Limitverhältnis dieser Konzentration für unendliche Verdünnung.

Während also die Theorie eine maximale Depression zu 2·98 ergibt, wurde experimentell der Wert 600, somit 200 mal grösser, gefunden. Bei dieser Rechnung ist irgend eine Dissociation der Stoffe ausser Betracht gelassen. Keine Annahme aber einer bis jetzt bekannten Dissociation in der festen Lösung wird den gefundenen Unterschied aufheben können.

Die Richtigkeit des gefundenen Depressionswertes wird gestützt durch folgendes:

1. Eine regelmässig mit wachsendem Na_2SO_4-Gehalt zunehmende Verzögerung der Umwandlung kann nicht stattgefunden haben, weil eben nur beim Na_2MO_4 selbst und in geringem Masse beim Gemisch mit 0·055 % Na_2SO_4 eine Verzögerung sich in der Abkühlungskurve kund gab. Auch gaben wiederholte Bestimmungen dieselben Zahlen.

2. Auch die Mischkristalle von Na_2MO_4 und Na_2WO_4 bis zu 35% Na_2WO_4 zeigten dieselbe ausserordentliche Depression der Umwandlungstemperatur der γ-Mischkristalle durch Na_2SO_4-Zusatz. Beim Na_2WO_4 selbst ist die Depression der γ-δ-Umwandlungstemperatur durch Na_2SO_4 nur zweimal grösser als die nach der van 't Hoffschen Formel berechnete.

[1]) Rothmund, Diese Zeitschr. **24**, 715—720 (1897). — van Laar, Verh. d. koninkl. Akad. Verslag der Vers. v. 27. Juni 1903, 169—187.

Göttingen, Institut f. anorg. Chemie, Juni 1906.

Über die Auflösung von Metallen. III.

Von

T. Ericson-Aurén und Wilh. Palmaer.

Vor einiger Zeit hat E. Brunner über die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks eine Arbeit veröffentlicht[1]), die uns zu den untenstehenden Bemerkungen veranlasst. Wir hätten schon früher das Wort ergriffen, wenn nicht Herr Brunner in der eben zitierten Arbeit eine ausführlichere Publikation über das Thema in Aussicht gestellt hätte; eine solche ist aber, soweit uns bekannt, noch nicht erschienen, und wir wünschen unsere Besprechung der Brunnerschen Arbeit nicht weiter aufzuschieben.

Die Einwände des Herrn Brunner.

Die genannte Abhandlung Brunners fängt mit den folgenden Worten an: „Ericson-Aurén und Palmaer[2]) setzen in ihrer Theorie der Auflösung des Zinks voraus, dass am Metall keine beträchtliche Verarmung der Säure auftritt, können diese Voraussetzung aber nicht beweisen. Trifft sie nicht zu, so wird die ganze Theorie hinfällig." Diese letzte Behauptung des Herrn Brunner müssen wir bestimmt zurückweisen. Wir haben schon in unserer ersten Mitteilung[3]), die etwa zwei Jahre vor der Dissertation des Herrn Brunner („Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen", Göttingen 1903) erschien, die Frage ausführlich behandelt und durch eine einfache Rechnung nachgewiesen, dass eine solche Verarmung nur das Resultat mit sich bringt, dass die tatsächlich wirkende elektromotorische Kraft kleiner ausfällt als die, die berechnet wird, unter der Voraussetzung, dass die Ionenkonzentrationen in der Nähe der sich auflösenden Metalloberfläche von den mittlern Ionenkonzentrationen der Lösung nicht merklich abweichen. Wenn solche Verarmungen von merklichem Einfluss auftreten sollten.

---

[1]) Diese Zeitschr. **51,** 95 (1905).

[2]) Diese Zeitschr. **39,** 1 (1901); **45,** 182 (1903).

[3]) Diese Zeitschr. **39,** 10 (1901).

wird dadurch die Ansicht, dass die Auflösung der Metalle ein Effekt der Lokalströme ist, also wohl gar nicht berührt. Wir haben auch (a. a. O.) ausdrücklich gesagt, dass „offenbar, infolge der Wirkungen des Stromes, die Konzentration der Zinkionen in der Nähe des Zinks höher, die Konzentration der Wasserstoffionen in der Nähe des Bleies dagegen niedriger als in der übrigen Flüssigkeit sein muss", und weiter unten hinzugefügt: „es ist ja sehr möglich, dass die Änderung nur klein ist." Und gerade der Umstand, dass die von uns mit Hilfe der Probabilitätsrechnung gefundene elektromotorische Kraft bei der Auflösung vom bleihaltigen Zink mit der ohne Rücksicht auf eventuelle Verarmung berechneten nahe übereinzustimmen scheint, spricht ja auch dafür, dass die Konzentrationsänderungen an der Metalloberfläche nicht sehr gross sind. Eine Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration im Verhältnis 1 : 10 würde ja z. B. um 0·0577 Volt die Spannung verändern, also um 44 %, wonach auch die Auflösungsgeschwindigkeit um 44 % von der berechneten abweichen würde, also bei weitem mehr als der Betrag, der den Beobachtungsfehlern entspricht. Über die Bedeutung der Diffusion und Konvektion haben wir uns allerdings nicht geäussert. Es ist ja aber wohl bekannt, dass diese Phänomene eventuelle Konzentrationsänderungen ausgleichen.

Nach der von Brunner vertretenen Anschauung würde sich, wenn wir dieselbe richtig aufgefasst haben, beim Auflösen von Zink in Säuren in unmittelbarer Nähe der Metalloberfläche zuerst das Gleichgewicht sich äusserst schnell beinahe vollständig einstellen, d. h. die Wasserstoffionen würden sehr weitgehend ausgefällt werden, und eine weitere Auflösung des Metalls nur in dem Masse stattfinden, als Säure (wohl präziser: Wasserstoffionen) nach der Metalloberfläche hindiffundiert, bzw. durch Konvektion dorthin geführt wird. Und der Zweck der letzten Arbeit von Brunner scheint der zu sein: zu untersuchen, ob die Auflösung tatsächlich in dieser Weise verläuft. Brunner scheint nun selbst gefunden zu haben, dass die Voraussetzung seiner Theorie in dem vorliegenden Falle nicht erfüllt ist, d. h. dass die Auflösung eines Metalls im allgemeinen nicht mit Erfolg als eine reine Diffusions-, bzw. Konvektionserscheinung aufgefasst werden kann, denn er schreibt (a. a. O. S. 105): „Die sichern Ergebnisse dieser Untersuchung sind: 1. bleihaltiges Zink löst sich in Salzsäure viel langsamer auf, als es müsste, wenn an der ganzen Oberfläche die Säurekonzentration verschwindend klein wäre"; und an einer andern Stelle (a. a. O. S. 98) sagt Brunner: „Das Hauptergebnis ist, dass die Zahlen beträchtlich hinter den theoretischen zurückbleiben, dass also, wenn man die Konzentration längs

der ganzen Oberfläche konstant annimmt, die Verarmung der Säure unbedeutend ist"; und schliesslich (a. a. O. S. 98) hebt er hervor:

„dass auch ohne Rühren die Auflösungsgeschwindigkeit nicht erheblich hinter der mit Rühren zurückbleibt."

Dass die Säurekonzentration an der Metalloberfläche verschwindend klein wäre, ist ja eben in diesem Falle sehr unwahrscheinlich, weil durch die sich entwickelnden Wasserstoffbläschen eine Rührung bewirkt wird, und weil diese Rührung eben da stattfindet, wo sonst die Verarmung eintreten würde, nämlich (laut unserer Auffassungsweise) an den Kathoden der Lokalelemente[1]). Dies ist uns eben als das Wahrscheinliche erschienen, und wir haben dies deshalb, wie oben gesagt, schon in unserer ersten Mitteilung hervorgehoben.

Allerdings will Brunner doch eine Stütze für seine reine Diffusionstheorie bringen, indem er (a. a. O. S. 98) meint, dass, wenn auch längs der ganzen Metalloberfläche die mittlere Konzentration nicht bedeutend verringert wird, jedoch starke lokale Verarmungen, und zwar an den Kathoden der Lokalelemente, auftreten, und dass die Diffusion von Wasserstoffionen nach den Kathoden der Lokalelemente ausschlaggebend wäre. Diese, wie uns scheint, ziemlich gekünstelte und schwer zu prüfende Hypothese dürfte wohl dadurch unwahrscheinlich werden, weil, wie oben gesagt, eben von den Kathoden aus die Rührung stattfindet; ausserdem ist die Oberfläche dieser Kathoden, nachdem die Auflösung etwas fortgeschritten ist, wegen der schwammigen Beschaffenheit des Bleies wahrscheinlich gross im Verhältnis zur Oberfläche der Anoden. Im folgenden wird man, wie wir glauben, weitere Gründe dafür finden, dass diese Hypothese kaum von Wert ist (Vergleich zwischen der Auflösungsgeschwindigkeit von Zink und Natrium, S. 696).

Herr Brunner hat also, indem er von der Diffusion nach den Kathoden der Lokalelemente spricht, schon gewissermassen die Bedeutung der Lokalelemente anerkannt und fährt weiter (a. a. O. S. 98) fort:

„Die Theorie vom massgebenden Einfluss der Diffusion widerspricht der Theorie der Lokalelemente nicht, sondern ergänzt sie."

Diese Worte stimmen zu unserer Freude gut zu dem, was wir im Nachtrag (nach dem Erscheinen der Brunnerschen Dissertation hinzugefügt) zu unserer zweiten Mitteilung (S. 198) gesagt haben: „Soweit wir sehen können, stehen die Ansichten und Beobachtungen des Herrn Brunner mit der Theorie der Lokalströme nicht in Widerspruch, vielmehr dürften sie diese Theorie in wichtiger Weise vervollständigen";

---

[1]) Vgl. auch Tafel, Zeitschr. f. Elektroch. **12**, 114 (1906).

dementsprechend haben wir ja auch schon in unserer ersten Mitteilung auf die Bedeutung der Konzentrationsänderungen in nächster Nähe der Elektroden aufmerksam gemacht.

Der einzige Unterschied zwischen Brunners Ansichten und den unserigen wäre demnach nunmehr nur der, dass nach unserer Meinung in den bis jetzt praktisch bekannten Fällen der Auflösung von Metallen unter Wasserstoffentwicklung die Diffusion und Konvektion zwar von sekundärer, aber nicht von massgebender Bedeutung sein könne[1]).

Sehr überrascht wurden wir deshalb von einer weitern Äusserung des Herrn Brunner (a. a. O. S. 98), nachdem er noch eine spezielle Hypothese aufgestellt hat, auf die wir weiter unten zurückkommen:

„Beide Erklärungsversuche lassen keinen Raum für die spezielle Theorie von Ericson-Aurén und Palmaer, die mir als quantitative Darstellung des Verlaufs nach wie vor sehr unwahrscheinlich vorkommt."

Es ist uns nicht klar, welche Gründe Herrn Brunner zu dieser Äusserung bewogen haben[2]). Wir haben versucht, die alte de la Rivesche Hypothese mit Hilfe der modernen Theorien von Arrhenius und Nernst, betreffend der elektrolytischen Leitfähigkeit und der elektromotorischen Kräfte, qualitativ und quantitativ weiter zu entwickeln. Wir haben dabei als Kathode bei der Auflösung des Zinks das Blei angenommen, weil dies Metall die wesentliche Beimengung ist, nicht zu hohe Überspannung für Wasserstoff aufweist und selbst nicht gelöst wird. Es wäre wohl allerdings möglich, dass andere beigemengte Metalle, z. B. Eisen, das auch eine kleinere Lösungstension als das Zink besitzt, in untergeordnetem Masse als Kathoden dienen, aber dies scheint uns kaum von praktischer Bedeutung zu sein, da diese andern Metalle von kleiner Lösungstension in viel geringerer Menge vorkommen, und ausserdem das blossgelegte Blei einen Schwamm mit sehr grosser Oberfläche bildet, welcher Umstand auch dazu beitragen muss, die Lokalströme auf das Blei als Kathode einzurichten.

Darin geben wir allerdings Herrn Brunner Recht, dass weitere

---

[1]) Handelt es sich dagegen um ein Metall, das sich bei Gegenwart eines Depolarisators (z. B. Luftsauerstoff) ohne Wasserstoffentwicklung löst, so kann wohl die Diffusion von grösserer, bzw. ausschlaggebender Bedeutung werden. Vgl. Sackur, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte, **23** (1905); Paul, Ohlmüller, Heise u. Auerbach, ebenda, **23** (1906); Sebor, Chem. Zeitung, **29**, Rep., **42** (1905; Ref.).

[2]) Wir haben an Herrn Brunner geschrieben und gefragt, ob diese Äusserung durch etwaige Bedenken veranlasst sei, die in seiner Abhandlung nicht angegeben sind, aber laut seiner Antwort scheint dies kaum der Fall zu sein.

quantitative Prüfungen erwünscht sind, und das haben wir schon früher hervorgehoben und auch die Gründe klargelegt, weshalb aus den bis jetzt vorliegenden Versuchen nicht viel mehr zu machen ist[1]).

Herr Brunner[2]) hebt auch zugunsten seiner Theorie hervor, dass die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in 0·1- bis 0·5-norm. Schwefelsäure der Totalkonzentration der Säure beinahe proportional ist, ohne zu bedenken, dass ein solches Verhältnis eben eine Ausnahme ist (vgl. die von uns besprochenen Arbeiten[3]) von Guldberg und Waage, Kajander, Spring und Aubel, sowie von dem einen von uns), und dass es also wohl ein Verdienst der Theorie der Lokalelemente ist, auch diesem Falle einigermassen gut Rechnung tragen zu können.

Wenn wir auch glauben, hiermit die hauptsächlichen, von Herrn Brunner gegen die Theorie der Lokalelemente erhobenen Einwände beantwortet zu haben, so wollen wir gleichzeitig noch betonen, dass es auch für diese Theorie noch nicht gelingt, alle bekannten Phänomene auf diesem Gebiete zu erklären, weil Komplikationen verschiedener Art auftreten können, wie z. B. in Rhodins[4]) interessanter Arbeit über Muntzs Metall, sowie in Novaks Untersuchungen über Kadmium—Zinklegierungen[5]).

Die Entwicklung der Theorie der Lokalelemente.

Unsere Darstellungen machen keinen grossen Anspruch auf Originalität. Nachdem Nernst[6]) die Bedingung für die Wasserstoffentwicklung beim Eintauchen eines Metalls in einer Säurelösung so formuliert hatte, dass Wasserstoffentwicklung eintritt, wenn die elektromotorische Kraft, die das Metall in Lösung zu treiben sucht, die elektromotorische Gegenkraft zu überwinden vermag, die durch das Ausfällen des Wasserstoffs am Metall entsteht, und auch eine mathematische Formulierung dieser Bedingung gegeben hatte, wonach auch das Gleichgewicht berechnet werden konnte, so erschien es uns als eine naheliegende Aufgabe, diese Formel von Nernst auch auf die Geschwindigkeit der Auflösung zu verwenden, d. h. die alte de la Rivesche Hypothese mit Hilfe moderner Hilfsmittel zu verwerten. Dadurch schien nicht nur

[1]) Diese Zeitschr. **45**, 185, 191, 192, 197 (1903).

[2]) Diese Zeitschr. **47**, 81 (1904).

[3]) Diese Zeitschr. **45**, 185 (1903).

[4]) Trans. of Faraday Society **1**, 1 (1905).

[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **47**, 421 (1905).

[6]) Theoretische Chemie. 2. Aufl. S. 674 (1898), sowie die folgenden Auflagen dieses Werkes.

ein katalytisches Phänomen in völlig befriedigender Weise erklärt und auch in gewissen Fällen quantitativ berechenbar zu werden, sondern es findet auch die viel benutzte Relation:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{Treibende Kraft}}{\text{Widerstand}}$$

eine sehr durchsichtige Anwendung.

Wir glauben auch dadurch etwas Nützliches geleistet zu haben, indem wir die Aufmerksamkeit wieder auf die de la Rivesche Hypothese zu lenken versucht haben, die in den letzten Dezennien in wissenschaftlichen Kreisen verhältnismässig wenig beachtet zu sein scheint. Denn seit dem Auffinden des Massenwirkungsgesetzes sind die Versuche zur Deutung der Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen hauptsächlich von diesem Gesetze ausgegangen: so von den Urhebern des Gesetzes, Guldberg und Waage, sowie von Spring und Aubel, jedoch, wie wir nachgewiesen zu haben glauben, ohne Erfolg (vgl. unsere erste Mitteilung Seite 1 ff. und unsere zweite Mitteilung Seite 184 ff.).

Erfahrungen aus der Technik.

Bei der Abfassung unserer frühern Mitteilungen hatten wir keine Rücksicht auf die technischen Erfahrungen über die Auflösung von Metallen genommen. Da wir aber später hiervon einige Kenntnis nahmen, so ergab sich, dass in der technischen Literatur die de la Rivesche Hypothese zur qualitativen Deutung der Tatsachen, wie es scheint, allgemein als richtig angenommen und zur Deutung der Erfahrungen seit altersher benutzt worden — und zwar aus schwerwiegenden Gründen. Allerdings ist die Deutungsweise in der Regel ziemlich willkürlich und geht von nicht bewiesenen Annahmen aus, indem z. B. die Überspannung u. a. nicht beachtet wurde. Wir benutzen die Gelegenheit, einige technische Erfahrungen zu erwähnen.

Wir möchten zuerst erinnern an das Amalgamieren des Zinks in galvanischen Elementen und die schöne Erklärung der schützenden Wirkung dieses Verfahrens[1]), an die Auflösung des Bleies unter Wasserstoffentwicklung in platinhaltiger Akkumulatorenschwefelsäure[2]), an die Nichtangreifbarkeit des Eisens durch konzentrierte Schwefelsäure (wegen zu kleinen Dissociationsgrades der Säure[3]), an die vielfache und erfolgreiche Verwendung von angeschraubten Zinkstücken zum Schutze von

[1]) Caspari, Diese Zeitschr. **30**, 95 (1899).
[2]) Dolezalek, Theorie des Bleiakkumulators S. 74 (1901).
[3]) Vgl. z. B. Knietsch, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4080—4110 (1901).

Dampfkesseln, Schiffsschrauben und andern Eisengegenständen, die von Seewasser bespült werden, an das Verzinken und Verzinnen des Eisens.

Diese und andere Erfahrungen zeigen wohl unzweideutig, dass die Lokalströme die praktisch wichtige Ursache zum Angriff der Metalle sind. Da Herr Brunner jedoch nunmehr dies zugegeben zu haben scheint, aber doch geltend machen will, dass die Geschwindigkeit vielleicht hauptsächlich von der Diffusion an den Kathoden der Lokalelemente abhängt, so möchten wir noch einige Tatsachen erwähnen, die beweisen, dass in der Praxis nicht die Diffusion, sondern die elektromotorische Kraft öfters die Hauptrolle spielt.

Es ist z. B. bekannt, dass, wenn man in einem Dampfkessel aus Schweiss- oder Puddeleisen Rohre aus Flusseisen einsetzt, das Schweiss-, bzw. Puddeleisen stärker angegriffen wird, als wenn die Rohre auch aus Schweiss-, bzw. Puddeleisen bestehen.

Burgess[1]) drückt sich in einer Zusammenstellung der Untersuchungen über die Einwirkung von Säuren auf Eisen und über das Beizen des Eisens (S. 333) so aus: „The iron in contact with such scale is more readily attacked by the acid than when the surface is entirely clean, since the black oxide is electronegative to the iron and sets up active electrochemical couples“, und (S. 385): „The presence of copper, silver and platinum, it is well known, increase the rate of attack on the iron.“

Beim Eisen und Blei finden wir also denselben Einfluss gewisser fremden Metalle, wie beim Zink, was vom Standpunkte der reinen Diffusionstheorie wohl nicht leicht zu erklären ist.

Whitney schreibt über die Korrosion[2]) des Eisens: „The whole subject of corrosion of iron is therefore an electrochemical one, and the rate of corrosion is simply a function of electromotive force and resistance of circuit.“ Auch Novak[3]) schliesst sich in einer für technische Zwecke ausgeführten Untersuchung über die Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener Zinksorten der Theorie der Lokalelemente an.

Wasserstoffentwicklung durch Magnesium.

Bei der Abfassung unserer frühern Mitteilungen ist uns eine Reihe von Beobachtungen über die Wasserstoffentwicklung durch Magnesium entgangen, welche wir hier in aller Kürze zitieren möchten, weil sie

[1]) Electrochemical Industry **3**, 332 u. 384 (1905).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 394 (1903).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **47**, 421 (1905).

die Theorie der Lokalelemente zu stützen scheinen. Tommasi[1]), Lemoine[2]), Mouraour[3]) und Kahlenberg[4]) fanden, dass Magnesium, das mit reinem Wasser nur äusserst träge reagiert, mehr oder weniger lebhaft Wasserstoff entwickelt, wenn es in Lösungen von Salzen der Alkalimetalle (*Ka, Na, Li*, NH_4) oder alkalischen Erdmetalle (*Ca, Sr, Ba, Mg*) getaucht wird. Das Metall wird hierbei in Hydroxyd (oder bisweilen in basisches Salz) überführt. Mit den Salzen der schweren Metalle entwickelt es nach Angabe auch Wasserstoff, aber unter gleichzeitiger Abscheidung des Schwermetalls. Von den zitierten Verfassern wird das Phänomen in verschiedener Weise gedeutet[5]); die am nächsten liegende Erklärung ist nach unserer Meinung einfach die, dass durch Zusatz des Salzes die Leitfähigkeit des Wassers wesentlich erhöht wird, wodurch die Lokalströme an Intensität zunehmen. Auf die Einzelheiten einzugehen, wäre wohl verlockend, aber wir glauben, davon absehen zu müssen, weil die zum grossen Teil rein qualitativen Beobachtungen nicht immer miteinander völlig übereinstimmen.

Einwände gegen die Diffusionstheorie.

Ausser den jetzt zitierten Erfahrungen aus der Technik und betreffend des Magnesiums dürften noch folgende Tatsachen sich schwer mit der Annahme vereinigen lassen, dass die Diffusionsgeschwindigkeit in den bisher bekannten Fällen für die Wasserstoffentwicklung durch Metalle massgebend sei.

1. Es sind mehrere Fälle bekannt, wo die Auflösungsgeschwindigkeit mit der Temperatur abnimmt, bzw. wo der Temperaturkoeffizient gleich Null ist. Dies haben wir schon in unserer ersten Mitteilung (S. 11) betont und zugleich gezeigt, dass diese Verhältnisse vom Standpunkte der Theorie der Lokalelemente leicht zu erklären sind, während sie nach der Diffusionstheorie schwer verständlich erscheinen, weil die Diffusionsgeschwindigkeit, soweit bekannt, immer mit der Temperatur zunimmt.

---

[1]) Bull. Soc. chim. de Paris [3], **21**, 885 (1899).

[2]) Compt. rend. **129**, 291 (1899).

[3]) Compt. rend. **130**, 140 (1900).

[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 380 (1903).

[5]) Lemoine will durch Hydrolyse freie Säure entstehen lassen; gegen diese Erklärung, die bei den Alkalisalzen offenbar durchaus unzulässig ist, hebt Kahlenberg ausserdem hervor, dass die Lösungen beim Auflösen des Magnesiums in der Tat schwach alkalisch werden. Kahlenberg sucht die Erklärung in dem Prinzip: „solutions are chemical combinations of solvent and solute to variable proportions."

2. Der verschiedene Einfluss verschiedener beigemengter Metalle (vgl. unsere zweite Mitteilung S. 193).

3. Das Auftreten einer Induktionszeit, die nach der Theorie der Lokalelemente leicht zu erklären ist (vgl. unsere zweite Mitteilung S. 194), dürfte nach der Diffusionstheorie kaum erklärlich sein. Brunner[1]) sucht allerdings auch die Induktionszeit zu erklären. Er hebt hervor, dass die Diffusionsgeschwindigkeit der Säure (wohl richtiger: des Wasserstoffions!) durch Zusatz von gleichionigem Salz erhöht wird — dies ist aber offenbar ohne Belang, wenn kein gleichioniges Salz hinzugefügt wird, sondern solches nur in dem Masse entsteht, wie das Metall sich auflöst. Ausserdem gibt er als Hauptursache des Anwachsens der Auflösungsgeschwindigkeit z. B. des Zinks die Rührung durch die nach einiger Zeit entwickelten Wasserstoffbläschen an. Dies kann doch nicht allein die Sache erklären, denn wenn es so wäre, so müsste auch bei der Auflösung von Marmor in Säuren eine ebenso ausgeprägte Induktionszeit auftreten, was bekanntlich nicht der Fall ist (vgl. unsere zweite Mitteilung S. 195).

Dass das Weggehen der Wasserstoffbläschen die Auflösung auch beschleunigt, ist ja offenbar richtig, trifft aber nach obigem nicht den Kern der Frage. In diesem Zusammenhange möchten wir darauf aufmerksam machen, dass die beim Anfang der Auflösung auftretende „Wasserstoffhaut", wovon Brunner, Weerens Beispiel folgend, auch spricht, aus einer Sammlung von festsitzenden, voneinander getrennten Bläschen besteht, nicht etwa von einer Haut ohne Risse. Dies lehrt schon der Augenschein, und der eine von uns[2]) hat das auch dadurch nachgewiesen, dass er die durch die Wasserstoffbläschen hervorgerufene Vermehrung des Widerstands mass; diese war allerdings recht beträchtlich, aber in keiner Weise von der Grössenordnung, die sie sein müsste, wenn das Metall von einer zusammenhängenden „Haut" von Wasserstoff bekleidet gewesen wäre.

4. Soweit wir beurteilen können, müsste nach der „reinen" Diffusionstheorie die Auflösungsgeschwindigkeit von z. B. Natrium und Zink in Säuren dieselbe sein, was bekanntlich nicht der Fall ist — nach unserer Meinung, weil die elektromotorischen Kräfte sehr verschieden sind.

5. Der bedeutende Einfluss zugesetzter Chloride auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in Salzsäure[3]) dürfte nicht durch die gering-

---

[1]) Diese Zeitschr. 47, 82 (1904).
[2]) Ericson-Aurén, Zeitschr. f. anorg. Chemie 27, 224 (1901).
[3]) Ericson-Aurén, Zeitschr. f. anorg. Chemie 27, 238 (1901).

fügige Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit zu erklären sein. Nach der Theorie der Lokalelemente sind sie qualitativ erklärlich, wenn auch nicht quantitativ berechenbar; man hat zu beachten: die Vermehrung der Leitfähigkeit, sowie den Einfluss auf die Ionenkonzentration (Zurückdrängung der Dissociation und Doppelsalzbildung).

Verschiedene von Herrn Brunner aufgestellte Hypothesen.

Ohne sich mit Bestimmtheit darüber zu äussern, ob er die Lokalströme als die wesentliche Ursache der Auflösung der Metalle betrachtet, scheint Herr Brunner, wie schon hervorgehoben, jedoch nunmehr den Lokalelementen eine nicht allzu geringe Bedeutung zuzuschreiben. Er bemüht sich aber, verschiedene Hypothesen aufzustellen, die er unsern einfachern Annahmen entgegenstellt.

Wir haben schon die erste Brunnersche Hypothese, nach der an den Kathoden der Lokalelemente wegen deren Kleinheit die Wasserstoffionenkonzentration verschwindend klein sein solle, oben (S. 691) besprochen und geglaubt, darin nichts Bemerkenswertes zu finden.

S. 98 schreibt Herr Brunner: „Es ist aber auch eine andere Erklärung der kleinen Zahlen möglich: die ganze Oberfläche, sobald sie grau erscheint, besteht aus einer Legierung, an der die Überspannung klein genug ist, um reichliche Wasserstoffentwicklung zuzulassen, und die Verzögerung kommt von Verarmung der Legierung an Zink, so dass dies erst aus dem Innern des Metalls nachdiffundieren muss.“

Die Existenz von Blei—Zinklegierungen mit besondern Eigenschaften scheint bisher nicht bekannt zu sein, und deren Existenz ist sehr fraglich nach dem, was über die Mischbarkeit dieser Metalle bekannt ist. Festes Zink vermag nur etwa 2 % seines Gewichts an Blei aufzunehmen und festes Blei nur etwa 1·4 % seines Gewichts an Zink. Die Diffusion von festen Metallen ineinander geht wohl doch viel zu langsam, um zur Erklärung des Phänomens herangezogen werden zu können.

Weitere Versuche des Herrn Brunner.

Von einer Diskussion der weitern Teile der letzten Brunnerschen Arbeit, worin die Auflösung von Zink in Jodlösung, sowie die anodische Auflösung des Zinks behandelt werden, können wir diesmal absehen, da Brunner selbst keine Stütze für seine Theorie, soweit sie die Auflösung der Metalle berührt, gefunden zu haben glaubt.

Nach dem, was Brunner jetzt betreffend der Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks konstatiert hat, dürfte, wenigstens bis auf weiteres,

nicht zu viel Gewicht auf den Umstand gelegt werden, dass er früher[1]) gefunden hat, dass die Auflösungsgeschwindigkeit des Magnesiums in Salzsäure etwa dieselbe wäre, wie die Auflösungsgeschwindigkeit von Magnesia in derselben Säure. Denn erstens war die Übereinstimmung nur bei 20° vorhanden, bei 30° zeigte sich dagegen eine bedeutende Differenz. Zweitens zeigte sich im allgemeinen keine Übereinstimmung zwischen der Auflösungsgeschwindigkeit von Magnesium, bzw. Magnesia in Benzoesäure. „Ein Versuch bei 20° gab gute Bestätigung, . . . aber dies Resultat liess sich nicht reproduzieren“[2]). Brunner gibt, im Gegensatz zu allen andern Beobachtern auf dem Gebiet der Metallauflösung, an, dass er keine Induktionszeit beobachtet hat, und erklärt dies dadurch, dass er Rührung verwendet hat — eine in der Tat völlig unbefriedigende Erklärung. Bei den Versuchen über die Auflösung von Magnesium in Benzoesäure gibt er aber an, dass „das Metall mit Salzsäure angeätzt war.“ Unter solchen Umständen ist es offenbar kein Wunder, dass eine Induktionszeit nicht beobachtet wurde. Wenn man aber in passender Weise angeätzte Metalle zu ähnlichen Versuchen verwendet, so kann man im allgemeinen in weiten Grenzen die Auflösungsgeschwindigkeit nach Belieben variieren. Durch Versuche haben wir uns übrigens überzeugt, dass die Angabe Brunners, wonach bei Rührung keine Induktionszeit aufträte, vollständig unrichtig ist.

Der frühere Befund Brunners, dass Magnesia und Magnesium sich mit derselben Geschwindigkeit in Salzsäure auflöst, scheint demnach sehr anfechtbar.

Über die Anwendbarkeit der Diffusionstheorie.

Wir sehen davon ab, die weitern Anwendungen der Brunnerschen Theorie auf die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen ausführlich zu besprechen. Wir glauben nur darauf aufmerksam machen zu müssen, dass die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Versuchen bei Brunner im allgemeinen viel zu wünschen übrig lässt, wobei noch beachtet werden muss, dass nach Angabe des Verfassers besonders schlecht stimmende Beobachtungen einfach verworfen wurden[3]). Wir glauben uns der Kritik anschliessen zu können, welche L. Bruner und Tołłoczko gegen die Brunnersche Arbeits- und Rechnungsweise gerichtet haben[4]). Dass bei ähnlichen Versuchen eine viel bessere Über-

---

[1]) Diese Zeitschr. 47, 80ff. (1904).

[2]) Diese Zeitschr. 47, 83 (1904).

[3]) Diese Zeitschr. 47, 59 (1904).

[4]) Bull. de l'Acad. des sciences de Cracovie, Sitzung vom 12. Okt. 1903, S. 564.

einstimmung der einzelnen Versuche erreichbar ist, zeigen besonders die genauen Versuche von L. Bruner und Tołłoczko[1]).

Brunner hat selbst darauf aufmerksam gemacht, dass die Anzahl der Reaktionen in heterogenen Systemen, wobei die Geschwindigkeit, praktisch genommen, allein durch die Diffusion, bzw. die Konvektion geregelt wird, eine ziemlich beschränkte ist.

So sind in erster Linie die Reaktionen auszuschalten, bei denen Gase mit festen oder flüssigen Körpern reagieren, weil in Gasen die Diffusionsgeschwindigkeit nach Brunner[2]) ungefähr 10000 mal so gross als in Wasser ist. Infolge der schnellen Diffusion dürfte demnach an der Trennungsfläche der zwei Phasen keine nennenswerte Verarmung auftreten können, und dementsprechend dürfte die Reaktionsgeschwindigkeit im System gasförmig—fest oder flüssig, die öfters nicht schneller als in den Systemen fest—flüssig ist, nicht von der Diffusion geregelt werden. Ausser dem von Brunner (a. a. O.) angeführten Beispiel (Bildung von H_2S aus Wasserstoff und Schwefeldampf nach Bodenstein) hat Bodenstein[3]) eine Reihe von Messungen über die Geschwindigkeit bei katalytischen, bzw. autokatalytischen Reaktionen bei Gasen angeführt (Knallgasbildung an Porzellanwänden, Bildung und Zerfall von H_3Sb, H_3As, H_2Se, H_3P), wonach zu schliessen sein dürfte, dass Reaktionen in heterogenen Systemen, wo die eine Phase gasförmig ist, ausgeschalten werden müssen. Nur bei feuchten Gasgemischen, wo eine Wasserhaut an der Trennungsfläche vorausgesetzt werden kann, in der die Reaktion sich vollzieht, scheint nach Bodenstein auch bei Gasreaktionen die Brunnersche Theorie verwendbar zu sein.

Eine zweite Klasse von heterogenen Systemen, die sich dem Schema der reinen Diffusionstheorie nicht einzuordnen scheinen, bilden die Reaktionen, wo sich organische Körper beteiligen. Bei solchen ist die Reaktionsgeschwindigkeit (infolge der Kleinheit des elektrolytischen Dissociationsgrades) in homogenen Systemen im Vergleich zu der Reaktionsgeschwindigkeit bei starken Elektrolyten in homogenen Systemen bekanntlich äusserst klein. Dementsprechend scheint in heterogenen Systemen bei solchen Körpern das Gleichgewicht an der Trennungsfläche sich gar nicht in unmerklich kurzer Zeit einzustellen, sondern vielmehr so langsam, dass die hervorgerufenen Konzentrationsänderungen durch Diffusion wesentlich wieder aufgehoben werden, und demnach keine

---

[1]) Vgl. z. B. Zeitschr. f. anorg. Chemie **28**, 323 (1901).

[2]) Diese Zeitschr. **47**, 66 (1904).

[3]) Diese Zeitschr. **46**, 771 (1903); **49**, 41 (1904).

Verarmungen von praktischer Bedeutung an der Trennungsfläche auftreten. Statt dessen werden die reagierenden Körper, ehe das Gleichgewicht erreicht wird, praktisch gleichmässig in der ganzen Reaktionsphase verteilt, und die Reaktion verläuft nach dem für homogene Systeme gültigen Massenwirkungsgesetz. Auch hierauf hat Brunner aufmerksam gemacht[1]) und zitiert als Beispiel die Verseifung von in Benzol gelösten Estern durch wässerige Säurelösung nach H. Goldschmidt. Weitere Beispiele findet man bei Bodenstein (a. a. O): Farbstoffbildung mit Diazobenzolsulfosäure als Bodenkörper nach H. Goldschmidt, Verseifung von Essigsäurephenylester nach Löwenherz.

Als dritte Klasse von Reaktionen in heterogenen Systemen, wobei die Geschwindigkeit nicht überwiegend von der Diffusion, bzw. Konvektion abhängt, wäre nach unserer Ansicht die Wasserstoffentwicklung durch Metalle zu betrachten, weil dabei die elektromotorische Kraft der Lokalelemente und der Widerstand die Hauptrolle zu spielen scheinen.

Über die Frage, ob die Diffusion allein die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt bei Reaktionen, wo kolloidale Körper als Katalysatoren teilnehmen, sind die Meinungen geteilt[2]).

Auch die Auflösungsgeschwindigkeit des Arsentrioxyds scheint nicht wesentlich von der Diffusionsgeschwindigkeit abzuhängen[3]).

Das Gebiet, wo die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch nur von Diffusion, bzw. Konvektion abhängt, dürfte also bis auf weiteres beschränkt werden müssen auf Systeme, wo Lösungen von stark dissociierten Elektrolyten auf andere Körper als Metalle einwirken, weil dabei die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit sehr gross ist, und man daher annehmen kann, dass das Gleichgewicht sich an der Trennungsfläche praktisch vollständig einstellt. Ein solcher Fall ist die von Brunner untersuchte Auflösungsgeschwindigkeit der Magnesia in Säuren, wobei die Theorie bestätigt wurde, insofern als die beobachtete Auflösungsgeschwindigkeit recht gut mit der theoretischen übereinstimmte. Aber auch bei Berechnung solcher Reaktionen dürfte einige Vorsicht nötig sein; so ist es z. B. nicht leicht zu erklären, weshalb Magnesit und Dolomit sich beträchtlich langsamer in Salzsäure löst als Marmor.

---

[1]) Diese Zeitschr. **47**, 66 (1904).

[2]) H. Sand, Diese Zeitschr. **51**, 641 (1905); G. Senter, Diese Zeitschr. **51**, 673 (1905).

[3]) Vgl. z. B. L. Bruner und Tołłoczko, Bull. de l'Acad. des sciences de Cracovie, Sitzung vom 12. Oktober 1903, S. 590 ff. und Brunner, Diese Zeitschr. **51**, 494 (1905).

Wenn also bis jetzt, wie wir schon früher ausgesprochen haben[1]), wohl nur gezeigt worden ist, dass unter Umständen die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen der Diffusionsgeschwindigkeit eines der reagierenden Körper proportional ist, so erscheint es uns eine sehr wichtige Aufgabe, genauer zu präzisieren, in welchen Fällen das wahrscheinlich sehr fruchtbare Prinzip anzuwenden ist, auf dessen allgemeinere Anwendbarkeit Nernst zuerst hingewiesen hat.

---

[1]) Diese Zeitschr. **45**, 196 (1903).

Stockholm, Elektrochemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule.

Zur Theorie der optischen Drehung. II.[1])

Von

Chr. Winther.

(Mit 4 Figuren im Text.)

I. Weitere Beispiele der ersten Gruppe.[2])

Es ist höchst wahrscheinlich, dass die grosse Mehrzahl der normal dispergierenden Stoffe in der Zukunft unter diese Gruppe eingereiht werden kann. Vorläufig werden aber die hierfür nötigen Berechnungen in den weitaus meisten Fällen dadurch unmöglich gemacht, dass die Bestimmungen der spezifischen Gewichte entweder gar nicht mitgeteilt werden oder, wenn sie vorhanden sind, nicht die genügende Genauigkeit besitzen. Bisher ist es für diesen Zweck im allgemeinen als genügend betrachtet worden, wenn die Fehler der Dichtebestimmungen etwas kleiner, aber jedenfalls von derselben Grössenordnung als diejenigen der Drehungsbestimmungen gehalten wurden, was sich ja sehr leicht erreichen lässt. Wenn nunmehr aber die Dichten nicht nur für die Berechnung der spezifischen Drehungen, sondern auch für die weit subtilere Berechnung des spezifischen Lösungsvolumens benutzt werden sollen, so ist diese Genauigkeit — wenigstens für einigermassen verdünnte Lösungen — bei weitem nicht ausreichend. Die für diese Zwecke zu benutzenden Dichten müssen mit der praktisch grösstmöglichen Genauigkeit, d. h. auf einige Einheiten der fünften Dezimale bekannt sein. Und dabei ist es eine unumgängliche Notwendigkeit, auch die Dichten der verwendeten Lösungsmittel mit derselben Genauigkeit zu bestimmen und mitzuteilen, nicht aber einer andern Untersuchung zu entnehmen. Welcher Schaden die Unterlassung dieser Regeln mit sich führen kann, habe ich neulich an einem Beispiel erfahren. Um möglicherweise ein zweites Beispiel der ersten Gruppe zu finden, habe ich die Messungen an Kampferlösungen zu berechnen gesucht, das besonders vielversprechend erschien. Die Berechnung, welche mit den Daten Landolts[3])

---

[1]) I. Abhandlung: Diese Zeitschr. **55**, **257** (**1906**).

[2]) Loc. cit. S. 259.

[3]) Lieb. Ann. **189**, **333**.

vorgenommen wurde, ergab aber das unerwartete Resultat, dass die „Konstanten“ nichts weniger als konstant ausfielen. Landolt hatte aber nichts anderes von seinen Lösungsmitteln angegeben, als dass sie rein waren, und ich hatte deshalb die betreffenden Dichten dem Handbuche von Beilstein entnommen. Dass die Inkonstanz der „Konstanten“ aber nicht in der Sache selbst, sondern in den ungenügend bekannten Dichten der verwendeten Lösungsmittel liegt, zeigte sich gleich, als ich zur Berechnung der von Vogel[1]) gelieferten Daten über verschiedene Kampferlösungen herantrat. In dieser Untersuchung sind die Dichten sowohl der Lösungen, als auch der reinen Lösungsmittel mit ziemlich grosser Genauigkeit[2]) gemessen worden, und die Berechnung zeigte denn auch, dass der Kampfer sich dem Gesetze $\Delta[\alpha] = k\Delta v$ sehr gut anpasst. Zwar lässt sich der Beweis nicht direkt erbringen, weil die Änderungen des spezifischen Lösungsvolumens so überaus klein sind, dass die Konstanten innerhalb weiter Grenzen, aber ganz unregelmässig, schwanken. Anstatt diese schwankenden Zahlen aufzuführen, habe ich es daher vorgezogen, die aus einem mittlern Wert der Konstante berechneten spezifischen Lösungsvolumina (die spezifischen Drehungen als richtig vorausgesetzt) für die Berechnung „theoretischer Dichten“ zu benutzen. Die folgenden Tabellen enthalten die betreffenden Daten für sämtliche der von Vogel untersuchten Lösungen, mit Ausnahme von denjenigen in aktivem Amylalkohol, wo die Verhältnisse allzu kompliziert sind. In den Tabellen sind oben die Lösungsmittel, die Werte von k (in der Formel $\Delta[\alpha] = k\Delta v$), die Grenzen der Konzentrationen und der entsprechenden spezifischen Drehungen der untersuchten Lösungen aufgeführt, während die Tabellen selbst, um Platz zu ersparen, nur die gefundenen spezifischen Gewichte und die Differenzen Δ zwischen diesen und den mit Hilfe der Formel berechneten „theoretischen Dichten“ enthalten.

Mit Ausnahme von der letzten Zahl in den Lösungen in tert. Butylalkohol sind die Differenzen überall von einer sehr befriedigenden Grösse, so dass die einfache Formel $\Delta[\alpha] = k\Delta v$ auch hier als gültig angenommen werden darf.

Die Konstante k schwankt unregelmässig zwischen den Werten $5 \cdot 10^2$ und $13 \cdot 10^2$; dabei ist aber zu bemerken, dass sie nicht überall das gleiche Vorzeichen besitzt. Bei sämtlichen alkoholischen Lösungen nehmen die spezifischen Lösungsvolumina gleichzeitig mit den spezi-

[1]) Inaug.-Dissert. Berlin 1892.

[2]) Vogel sagt darüber (loc. cit.) S. 10): „... so dass bei den spezifischen Gewichtsangaben die vierte Stelle der Rechnung wohl als genau anzunehmen ist“.

Methylalkohol. $k = 7 \cdot 10^2$ $p = 60{\cdot}74 - 7{\cdot}08$ $[\alpha] = 46{\cdot}72 - 40{\cdot}07$		Äthylalkohol. $k = 10 \cdot 10^2$ $p = 56{\cdot}57 - 8{\cdot}85$ $[\alpha] = 48{\cdot}48 - 44{\cdot}26$		Propylalkohol. $k = 5 \cdot 10^2$ $p = 55{\cdot}18 - 5{\cdot}41$ $[\alpha] = 49{\cdot}32 - 44{\cdot}56$	
$d^{20}/_4$	Δ	$d^{20}/_4$	Δ	$d^{20}/_4$	Δ
0·8903	0·0000	0·8822	0·0000	0·8854	0·0000
0·8861	+ 0·0005	0·8750	— 0·0001	0·8731	— 0·0004
0·8722	— 0·0001	0·8570	0·0000	0·8552	0·0000
0·8674	+ 0·0003	0·8363	— 0·0005	0·8490	— 0·0003
0·8559	+ 0·0002	0·8320	— 0·0001	0·8378	+ 0·0001
0·8430	— 0·0001	0·8264	0·0000	0·8286	+ 0·0002
0·8166	— 0·0002	0·8158	+ 0·0001	0·8123	+ 0·0003
0·8024	+ 0·0002	0·8061	+ 0·0001		

Isobutylalkohol. $k = 9 \cdot 10^2$ $p = 53{\cdot}37 - 5{\cdot}61$ $[\alpha] = 49{\cdot}49 - 44{\cdot}73$		Tert. Butylalkohol. $k = 9 \cdot 10^2$ $p = 49{\cdot}45 - 6{\cdot}61$ $[\alpha] = 49{\cdot}38 - 44{\cdot}89$	
$d^{20}/_4$	Δ	$d^{20}/_4$	Δ
0·8817	0·0000	0·8665	0·0000
0·8666	— 0·0002	0·8586	— 0·0001
0·8483	— 0·0003	0·8485	— 0·0001
0·8460	+ 0·0001	0·8226	+ 0·0002
0·8240	— 0·0003	0·8207	+ 0·0007
0·8100	0·0000	0·7959	— 0·0034

Ameisensäure. $k = 7 \cdot 10^2$ $p = 64{\cdot}11 - 20{\cdot}44$ $[\alpha] = 39{\cdot}93 - 26{\cdot}03$		Essigsäure. $k = 13 \cdot 10^2$ $p = 52{\cdot}75 - 8{\cdot}50$ $[\alpha] = 49{\cdot}37 - 43{\cdot}36$	
$d^{20}/_4$	Δ	$d^{20}/_4$	Δ
1·0312	0·0000	0·9999	0·0000
1·0609	+ 0·0004	1·0123	0·0000
1·0823	+ 0·0003	1·0163	— 0·0001
1·1036	+ 0·0002	1·0207	— 0·0001
1·1337	— 0·0002	1·0309	0·0000
1·1449	— 0·0003	1·0337	— 0·0001
		1·0415	— 0·0004

fischen Drehungen ab und zu. Das Kampfer ist hier somit „rotodilatierend"[1]). Ob in diesen Lösungen Verbindungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel vorhanden sind oder nicht, lässt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, weil der Wert von k für reinen Kampfer unbekannt ist. Jedoch deutet die Verschiedenheit der k-Werte auf das Vor-

[1]) Diese Zeitschr. 55, 279 (1906).

Propionsäure. $k = 10 \cdot 10^2$ $p = 39.08 - 5.26$ $[\alpha] = 50.53 - 48.39$		Buttersäure. $k = 6 \cdot 10^2$ $p = 50.90 - 6.56$ $[\alpha] = 52.49 - 49.56$	
$d^{20}/_4$	Δ	$d^{20}/_4$	Δ
0·9835	0·0000	0·9635	0·0000
0·9860	0·0000	0·9629	+ 0·0001
0·9882	0·0000	0·9625	+ 0·0001
0·9904	— 0·0003	0·9618	+ 0·0001
0·9927	0·0000	0·9601	— 0·0001
		0·9592	— 0·0003

handensein solcher Verbindungen hin. Dagegen lassen sich in den sauren Lösungen mit Sicherheit solche Additionsverbindungen nachweisen. In Ameisensäure nimmt nämlich das spezifische Lösungsvolumen zu, wenn die spezifische Drehung abnimmt; für die Lösung in Essigsäure gilt dasselbe, nur sind die Änderungen beider Grössen etwas kleiner. In diesen beiden Lösungen ist der Kampfer somit „rotokontrahierend", in den Lösungen in Propion- und Buttersäure dagegen „rotodilatierend". Weil der Kampfer selbst nicht sowohl rotodilatierend als rotokontrahierend sein kann, müssen in einigen dieser Lösungen Verbindungen mit dem Lösungsmittel vorhanden sein, und es liegt dann am nächsten, diese Verbindungen in den sauren Lösungen anzunehmen, weil die einzelnen Lösungen hier am meisten voneinander differieren. Diese Auffassung findet eine starke Stütze im Verhalten der Lösungen in Valerian- und Kapronsäure. In diesen beiden Lösungsmitteln nimmt die spezifische Drehung zuerst mit der Konzentration ein wenig ab, erreicht ein Minimum und steigt dann bei weiterer Verdünnung stark an; die nächstliegende Auffassung für dies Verhalten ist die, dass die Steigerung durch das Auftreten einer neuen Verbindung zwischen Kampfer und Säure verursacht wird. Das spezifische Lösungsvolumen zeigt zwar kein entsprechendes Minimum, fügt sich jedoch sehr gut dem besondern Verhalten der Drehung an. Nach Analogie mit den Lösungen in Propion- und Buttersäure sollte das spezifische Lösungsvolumen nämlich in Valerian- und Kapronsäure mit der Konzentration stark abnehmen. Statt dessen nimmt es erst ein wenig ab, um dann annähernd konstant zu bleiben, wie die folgenden Tabellen zeigen.

Als drittes Beispiel lässt sich das Linksterpentinöl in diese Gruppe einreihen. Dieser Stoff ist von Landolt[1]) in drei verschiedenen Lösungsmitteln untersucht worden, und die Dichten der letztern sind mitgeteilt. Die vorstehenden Tabellen enthalten die betreffenden Daten.

[1]) Lieb. Ann. **189**, 311.

Valeriansäure.			Kapronsäure.		
p	$[\alpha]$	v	p	$[\alpha]$	v
52·37	53·43	1·0317	48·84	53·67	1·0406
46·71	53·29	1·0312	47·87	53·63	1·0340
43·03	53·16	1·0304	43·30	53·46	1·0337
38·55	53·10	1·0305	36·48	53·22	1·0326
36·71	53·20	1·0310	26·19	53·42	1·0326
33·22	53·28	1·0297	18·49	53·69	1·0314
27·79	53·34	1·0290	8·53	56·51	1·0307
27·06	53·40	1·0292	2·31	67·19	1·0246
16·28	54·51	1·0214			
12·63	56·02	1·0269			
9·46	58·17	1·0265			
4·36	68·41	1·0296			
3·05	76·44	1·0236			

In Äthylalkohol.

p	$[\alpha]$	$\Delta[\alpha]$	v	Δv	$\Delta[\alpha]:\Delta v$
100	— 37·01		1·1589		
90·05	37·04	0·03	1·1592	0·0003	100
69·94	37·25	0·21	1·1636	0·0044	48
49·97	37·55	0·30	1·1663	0·0027	111
29·97	37·90	0·35	1·1692	0·0029	121
10·01	38·49	0·59	1·1728	0·0036	164
					109

In Essigsäure.

p	$[\alpha]$	$\Delta[\alpha]$	v	Δv	$\Delta[\alpha]:\Delta v$
100	— 37·01		1·1589		
90·16	37·15	0·14	1·1626	0·0037	38
78·07	37·41	0·26	1·1690	0·0064	41
64·86	37·89	0·48	1·1759	0·0069	70
50·97	38·43	0·54	1·1817	0·0058	93
22·96	39·67	1·24	1·1964	0·0147	84
9·84	40·22	0·55	1·2063	0·0099	56
					64

In Benzol.

p	$[\alpha]$	$\Delta[\alpha]$	v	Δv	$\Delta[\alpha]:\Delta v$
100	— 37·01		1·1589		
89·92	37·19	0·18	1·1607	0·0018	100
77·93	37·49	0·30	1·1628	0·0021	143
65·06	37·80	0·31	1·1657	0·0029	107
51·05	38·18	0·38	1·1683	0·0026	146
36·90	38·52	0·34	1·1706	0·0023	148
22·06	39·03	0·51	1·1741	0·0035	146
9·98	39·45	0·42	1·1774	0·0033	127
					131

Eine allzugrosse Genauigkeit darf in diesem Falle nicht erwartet werden, weil das verwendete Terpentinöl keine einheitliche, aktive Substanz darstellt, so dass die spezifischen Lösungsvolumina nicht völlig denjenigen des reinen aktiven Stoffes entsprechen.

II. Weitere Beispiele der zweiten Gruppe[1]).

In Fortsetzung der Arbeit habe ich die Berechnung einer grossen Menge von reinen aktiven Stoffen durchgeführt, und es hat sich dabei gezeigt, dass die früher[2]) entwickelten Formeln die Beobachtungen überall sehr gut darstellen. Im folgenden sind die betreffenden Daten aufgeführt, wobei, um Platz zu ersparen, nur die Grenzen der Beobachtungstemperaturen und der entsprechenden spezifischen Drehungen, sowie die Differenzen Δ zwischen den beobachteten und den aus der Formel berechneten spezifischen Drehungen in den Tabellen aufgenommen sind, während am Schlusse derselben die Formelkonstanten für sämtliche bisher berechnete Stoffe dieser Gruppe vereinigt sind.

Äthyloktyldibenzoyltartrat[3]).

$t = 10{\cdot}8 - 99$
$[\alpha] = 49{\cdot}41 - 44{\cdot}88$

Δ
+ 0·36
— 0·09
— 0·18
— 0·24
— 0·14
+ 0·30
+ 0·11
— 0·04
— 0·04

Diäthyl-*o*-ditoluyltartrat[4]).

$t = 11 - 135$
$[\alpha] = 60{\cdot}37 - 50{\cdot}37$

Δ
— 0·11
+ 0·09
— 0·43
+ 0·35
— 0·04
+ 0·13

Diäthyl-*m*-ditoluyltartrat[4]).

$t = 20{\cdot}5 - 136$
$[\alpha] = 69{\cdot}31 - 58{\cdot}71$

Δ
+ 0·05
0·00
+ 0·02
— 0·51

Diäthylmonophenacetyltartrat[5]).

$t = 6{\cdot}5 - 99{\cdot}5$
$[\alpha] = 31{\cdot}69 - 24{\cdot}02$

Δ
— 0·34
+ 0·07
+ 0·24
+ 0·17

---

[1]) Diese Zeitschr. 55, 266 (1906).
[2]) Loc. cit. S. 267.
[3]) McCrae, Journ. Chem. Soc. **79,** 1108.
[4]) Frankland, Wharton, Journ. Chem. Soc. **69,** 1309.
[5]) McCrae, Patterson, Journ. Chem. Soc. **77,** 1096.

Δ		Δ
+ 0·43		+ 0·01
		— 0·08
		+ 0·02
		+ 0·04
		— 0·14
		— 0·14
		+ 0·19

Diäthyldiphenacetyl-tartrat[1]).	Diäthyldi-*o*-nitrobenzoyl-tartrat[2]).	Diäthyldi-*m*-nitrobenzoyl-tartrat[2]).
t = 12·5 — 99·5	t = 15 — 179	t = 20 — 181
$[\alpha]$ = 19·28 — 9·03	$[\alpha]$ = 131·85 — 23·71	$[\alpha]$ = 70·90 — 49·08
Δ	Δ	Δ
— 0·08	— 2·41	+ 0·76
— 0·08	— 1·13	— 0·71
+ 0·10	+ 1·14	— 0·06
+ 0·19	+ 1·10	+ 0·01
— 0·14	+ 1·37	
— 0·03	+ 0·15	
0·00	— 0·23	
0·00		
0·00		

Diäthyldi-*p*-nitrobenzoyl-tartrat[2]).	Dimethyldi-*m*-nitro-benzoyltartrat[2]).	Dimethyldi-*p*-nitro-benzoyltartrat[2]).
t = 13 — 181	t = 22 — 179·5	t = 100 — 178
$[\alpha]$ = 129·33 — 67·83	$[\alpha]$ = 79·36 — 53·37	$[\alpha]$ = 107·56 — 77·11
Δ	Δ	Δ
— 1·17	— 0·80	0·00
+ 0·50	+ 0·62	— 0·01
+ 1·06	+ 0·20	+ 0·06
+ 0·04	— 0·07	— 0·02
— 0·45	+ 0·04	

Methyldimonochloracetyl-tartrat I.[3]).	Methyldimonochloracetyl-tartrat II[4]).	Äthyldimonochloracetyl-tartrat I[3]).
t = 14 — 100	t = 18 — 100	t = 15·5 — 100
$[\alpha]$ = — 0·80 — + 2·57	$[\alpha]$ = — 0·68 — + 2·50	$[\alpha]$ = 7·40 — 11·81
Δ	Δ	Δ
— 0·05	+ 0·07	+ 0·02
+ 0·08	— 0·06	+ 0·04
— 0·04	+ 0·03	— 0·05
+ 0·05	— 0·02	— 0·04
0·00	— 0·01	+ 0·02
— 0·03	0·00	

[1]) McCrae, Patterson, Journ. Chem. Soc. **77,** 1096.
[2]) Frankland, Harger, Journ. Chem. Soc. **85,** 1571.
[3]) Frankland, Patterson, Journ. Chem. Soc. **73,** 181.
[4]) Frankland, Turnbull, Journ. Chem. Soc. **73,** 203.

Äthyldimonochloracetyltartrat II[1]).	Äthyldimonochloracetyltartrat III[1]).	Methyldidichloracetyltartrat[2]).
t = 13·5 — 100	t = 11·5 — 100	t = 19·2 — 98·5
[α] = 7·29 — 12·01]	[α] = 6·99 — 11·75	[α] = 11·97 — 10·96
Δ	Δ	Δ
— 0·02	— 0·02	+ 0·02
+ 0·05	+ 0·09	+ 0·01
+ 0·02	— 0·03	— 0·02
— 0·04	— 0·02	— 0·01
— 0·03	— 0·02	— 0·02

i-Amyldibenzoylglycerat[3]).	*l*-Amyldibenzoylglycerat I[3]).	*l*-Amyldibenzoylglycerat II[3]).
t = 16 — 100	t = 16 — 99·3	t = 17 — 99·5
[α] = 18·27 — 12·56	[α] = 19·76 — 13·93	[α] = 20·51 — 14·54
Δ	Δ	Δ
+ 0·02	— 0·06	0·00
+ 0·04	— 0·05	+ 0·03
— 0·18	— 0·10	— 0·02
+ 0·12	+ 0·23	— 0·02

Methyldi-*p*-toluylglycerat[4]).	Äthyldi-*p*-toluylglycerat[4]).	Methyldiphenacetylglycerat[5]).
t = 51·5 — 137	t = 16·5 — 140·5	t = 14·5 — 77·5
[α] = 34·50 — 18·55	[α] = 43·10 — 18·18	[α] = 16·06 — 14·10
Δ	Δ	Δ
— 0·03	— 0·68	— 0·03
— 0·06	+ 0·18	0·00
+ 0·37	+ 0·25	— 0·01
0·00	+ 0·02	+ 0·01
0·00	+ 0·08	0·00
	+ 0·14	— 0·01
		+ 0·05

Methyldimonochloracetylglycerat[2]).	Äthyldimonochloracetylglycerat[2]).	Methyldidichloracetylglycerat[2]).
t = 15 — 100	t = 15 — 100	t = 15 — 100
[α] = 12·91 — 17·99	[α] = 16·80 — 22·08	[α] = 13·96 — 17·18
Δ	Δ	Δ
+ 0·01	+ 0·01	— 0·02
+ 0·01	— 0·02	— 0·01
0·00	0·00	— 0·01
— 0·01	— 0·01	— 0·05
— 0·01		+ 0·08

---

[1]) Frankland, Turnbull, Journ. Chem. Soc. **73**, 203.
[2]) Frankland, Patterson, Journ. Chem. Soc. **73**, 181.
[3]) Frankland, Slater Price, Journ. Chem. Soc. **71**, 253.
[4]) Frankland, Aston, Journ. Chem. Soc. **75**, 493.
[5]) Frankland, MacGregor, Journ. Chem. Soc. **69**, 104.

Äthyldidichloracetylglycerat[1]).	Äthylmonotrichloracetylglycerat[1]).	Methylbenzoylmalat[2]).
t = 16·8 — 99	t = 12 — 98·5	t = 21 — 137·5
$[\alpha]$ = 18·32 — 21·05	$[\alpha]$ = 15·30 — 17·53	$[\alpha]$ = 5·62 — 13·64
Δ	Δ	Δ
— 0·02	— 0·02	— 0·01
— 0·02	— 0·02	+ 0·09
+ 0·01	+ 0·01	+ 0·09
— 0·04	+ 0·02	— 0·03
+ 0·08	— 0·01	— 0·18
		+ 0·04

Äthylbenzoylmalat[2]).	Äthyl-*o*-toluylmalat[2]).	Methyl-*m*-toluylmalat[2]).
t = 21 — 137	t = 21 — 136	t = 20 — 136
$[\alpha]$ = 3·87 — 12·08	$[\alpha]$ = 6·25 — 12·01	$[\alpha]$ = 6·34 — 13·49
Δ	Δ	Δ
+ 0·02	— 0·04	+ 0·02
+ 0·10	— 0·02	+ 0·02
+ 0·06	— 0·01	+ 0·02
+ 0·02	+ 0·04	— 0·02
— 0·05	+ 0·02	— 0·02
— 0·09		— 0·02
— 0·07		
— 0·03		

Äthyl-*m*-toluylmalat[2]).	Methyl-*p*-toluylmalat[2]).	Äthyl-*p*-toluylmalat[2]).
t = 21 — 137·5	t = 18·5 — 136	t = 20 — 136
$[\alpha]$ = 4·67 — 11·66	$[\alpha]$ = 3·14 — 10·14	$[\alpha]$ = 0·22 — 7·31
Δ	Δ	Δ
0·00	0·00	+ 0·04
+ 0·04	+ 0·03	— 0·04
+ 0·02	+ 0·01	+ 0·05
+ 0·01	+ 0·01	0·00
+ 0·01	— 0·02	— 0·07
— 0·06	— 0·03	— 0·06
+ 0·03	— 0·02	+ 0·08
— 0·02		
— 0·02		
— 0·03		

Von ganz vereinzelten Ausnahmen abgesehen, schliessen sich die Beobachtungen der Formel sehr gut, und ihre Brauchbarkeit ist somit genügend erwiesen.

Die folgende Tabelle enthält die Konstanten Kk und K_1 der Formel:

$$\Delta[\alpha] = Kk \frac{\Delta T}{T T_1} + K_1 \Delta v$$

[1]) Frankland, Patterson, Journ. Chem. Soc. **73**, 181.
[2]) Frankland, Wharton, Journ. Chem. Soc. **75**, 337.

für sämtliche der in dieser und der vorhergehenden Abhandlung berechneten, reinen, aktiven Stoffe.

		Kk	K_1
Diäthyltartrat		+ 149.10²	— 87
Dipropyltartrat		+ 141 „	— 90
Diäthylmonoacetyltartrat		—	+ 68
Diäthyldiacetyltartrat		—	+ 54
Diäthylmonobenzoyltartrat		—	— 50
Dimethyldibenzoyltartrat		—	— 225
Diäthyldibenzoyltartrat		+ 377 „	— 517
Äthyloktyldibenzoyltartrat		+ 238 „	— 365
Diäthyl-*o*-ditoluyltartrat		+ 186 „	— 375
Diäthyl-*m*-ditoluyltartrat		+ 288 „	— 509
Diäthylmonophenacetyltartrat		— 123 „	+ 41
Diäthyldiphenacetyltartrat		— 216 „	+ 119
Dimethyldimonochloracetyltartrat	I.	— 62	+ 160
	II.	— 58 „	+ 142
Diäthyldimonochloracetyltartrat	I.	+ 42 „	+ 20
	II.	+ 28 „	+ 42
	III.	+ 28 „	+ 39
Dimethyldidichloracetyltartrat		— 81 „	+ 110
Diäthyldidichloracetyltartrat		—	+ 15
Diäthyldi-*o*-nitrobenzoyltartrat		— 1090 „	+ 249
Dimethyldi-*m*-nitrobenzoyltartrat		+ 234 „	— 1889
Diäthyldi-*m*-nitrobenzoyltartrat		+ 285 „	— 574
Dimethyldi-*p*-nitrobenzoyltartrat		— 361 „	— 312
Diäthyldi-*p*-nitrobenzoyltartrat		— 220 „	— 363
Glycerylamid		—	— 106
Glycerylanilid		—	— 163
Glyceryltoluidid		—	— 95
Methyldibenzoylglycerat		—	— 189
Äthyldibenzoylglycerat		—	— 143
Propyldibenzoylglycerat		—	— 116
i-Amyl-dibenzoylglycerat		+ 225 „	— 397
l-Amyl-dibenzoylglycerat	I.	+ 228 „	— 412
	II.	+ 111 „	— 258
Methyldi-*o*-toluylglycerat		—	— 124
Äthyldi-*o*-toluylglycerat		—	— 135
Methyldi-*m*-toluylglycerat		—	— 168
Äthyldi-*m*-toluylglycerat		—	— 184
Methyldi-*p*-toluylglycerat		— 213 „	— 36
Äthyldi-*p*-toluylglycerat		— 96 „	— 183
Methyldiphenacetylglycerat		— 70 „	+ 59
Methyldimonochloracetylglycerat		+ 72 „	— 11
Äthyldimonochloracetylglycerat		+ 110 „	— 60
Methyldidichloracetylglycerat		+ 72 „	— 53

	Kk	K_1
Äthyldidichloracetylglycerat	$+ 62 . 10^2$	$- 42$
Methylmonotrichloracetylglycerat	—	$+ 42$
Äthylmonotrichloracetylglycerat	$+ 31$ „	$- 6$
Methylbenzoylmalat	$+ 103$ „	$- 26$
Äthylbenzoylmalat	$+ 86$ „	—
Methyl-*o*-toluylmalat	—	$+ 62$
Äthyl-*o*-toluylmalat	$+ 29$ „	$+ 35$
Methyl-*m*-toluylmalat	$+ 79$ „	$- 5$
Äthyl-*m*-toluylmalat	$+ 80$ „	$- 7$
Methyl-*p*-toluylmalat	$+ 64$ „	$+ 7$
Äthyl-*p*-toluylmalat	$+ 90$ „	$- 15$
Menthol	$+ 6265$ „	$- 54$
Menthyltartrat	—	$- 85$

Betreffs der Vorzeichen ist folgendes zu bemerken. Die spezifischen Drehungen sind stets von der Abszissenachse — Temperaturachse — aus nach oben (positiv) und nach unten (negativ) gezählt worden. Alle diejenigen Stoffe, welche dann ein — positives oder negatives — Maximum der spezifischen Drehung ergeben, deren Temperaturkurven somit gegen die Abszissenachse konkav verlaufen, sind — ohne Rücksicht auf das Vorzeichen der Drehung — durch die Formel:

$$\Delta[\alpha] = + Kk \frac{\Delta T}{TT_1} - \Delta v$$

ausgedrückt worden (Fig. 1). Die Stoffe, welche ein — positives oder negatives — Minimum besitzen, deren Drehungskurven also gegen die Abszissenachse konvex verlaufen, sind durch die Formel:

$$\Delta[\alpha] = - Kk \frac{\Delta T}{TT_1} + \Delta v$$

ausgedrückt worden (Fig. 2). Die Formeln:

$$\Delta[\alpha] = + Kk \frac{\Delta T}{TT_1} + \Delta v$$

und:

$$\Delta[\alpha] = - Kk \frac{\Delta T}{TT_1} - \Delta v$$

sind für diejenigen Stoffe benutzt, deren spezifische Drehungen — ohne Rücksicht auf das Vorzeichen — mit steigender Temperatur nach einer — ohne Maxima oder Minima verlaufenden — von der Abszissenachse sich entfernenden (erste Formel; Fig. 3) oder der Abszissenachse sich nähernden (zweite Formel; Fig. 4) Kurve verlaufen.

Die Stoffe, für welche der Wert von *Kk* nicht aufgeführt ist, sind solche, die sich bei den Beobachtungstemperaturen schon oberhalb des

Maximums (oder Minimums) befinden, und für welche daher anscheinend die einfache Formel $\Delta[\alpha] = K_1 \Delta v$ Gültigkeit hat. Die Berechnung derselben ist schon in der ersten Abhandlung enthalten.

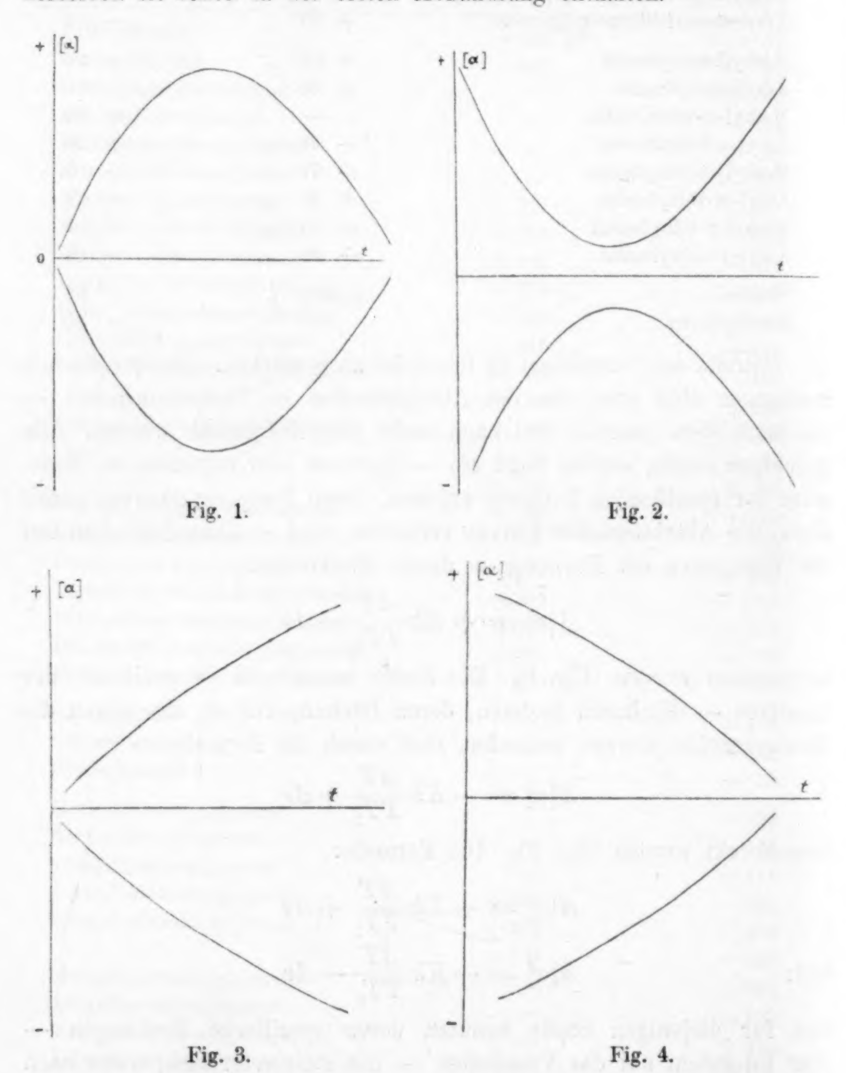


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 3. Fig. 4.

Eine nähere Betrachtung obiger Tabelle lehrt, dass die Verhältnisse sich selbst innerhalb einer Gruppe von nahe verwandten, aktiven Stoffen, sich sehr mannigfaltig und bunt gestalten. Es steht aber zu erwarten, dass die „Volumenkonstante" K_1 zu den Asymmetrieverhältnissen der aktiven Stoffe in innigster Beziehung steht, so dass die nähere

Erforschung derselben für die Stereochemie sehr wichtige Aufschlüsse ergeben wird. Wie es aus einem Beispiel — dem Äthylbenzoylacetat — ersichtlich ist, können sich die Asymmetrieeigenschaften unter gewissen Bedingungen derart kompensieren, dass die spezifische Drehung vom spezifischen Volumen vollständig unabhängig wird. Genannter Stoff ändert tatsächlich seine spezifische Drehung sehr genau nach der Formel $\Delta[\alpha] = Kk \frac{\Delta T}{TT_1}$ und stellt somit einen dritten Fall vor, der jedoch sicher sehr selten vorkommen wird.

III. Die Dispersionsverhältnisse.

Es hatte hier ein besonderes Interesse nachzusehen, wie sich die früher[1]) gefundenen Regelmässigkeiten zu den neu aufgestellten Formeln verhalten würden. Es ist früher gefunden worden, dass die Dispersionsverhältnisse anomal dispergierender, reiner Stoffe in einfacher Weise dadurch angedeutet werden konnten, dass man anstatt der spezifischen Drehungen selbst die Differenzen derselben für zwei verschiedene Temperaturen in Rechnung zu bringen hatte. Anstatt des gewöhnlichen Dispersionskoeffizienten, z. B. $[\alpha]_{bl} : [\alpha]_g$ tritt sodann der „rationelle Dispersionskoeffizient"[2]), z. B. $([\alpha]_{bl}^{30} - [\alpha]_{bl}^{20}) : ([\alpha]_g^{30} - [\alpha]_g^{20})$ auf. Es wurde gefunden, dass die so definierte Grösse von der Temperatur, der Konzentration und dem Platz in der homologen Reihe (der Weinsäureester) unabhängig ist. Für die Lösungen zeigt der „Lösungsdispersionskoeffizient"[3]) eine ähnliche Regelmässigkeit, indem er von der Konzentration und der Temperatur unabhängig gefunden wurde.

Für diejenigen aktiven Stoffe, welche zur ersten Gruppe gehören, müssen nun diese Regelmässigkeiten, was den Einfluss der Temperatur und Konzentration betrifft, notwendigerweise vorhanden sein. Denn in der Formel $\Delta[\alpha] = k \Delta v$ ist ja k von der Temperatur und Konzentration, Δv von der Farbe unabhängig. Der Quotient $\Delta[\alpha]_{bl} : \Delta[\alpha]_g$ ist deshalb gleich $k_{bl} : k_g$ und somit von der Temperatur und Konzentration unabhängig. Es wird dies, was die Lösungsdispersionskoeffizienten betrifft, sehr schön von den Beobachtungen an den wässerigen Lösungen des Nikotinacetats[4]) bestätigt, welche in der folgenden Tabelle aufgeführt sind.

---

[1]) Diese Zeitschr. **41,** 161 (1902); **45,** 331 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **41,** 207 (1902); **45,** 367 (1900).

[3]) Diese Zeitschr. **45,** 369 (1900).

[4]) Gennari, Diese Zeitschr. **19,** 132 (1896).

Lösungsdispersionskoeffizienten für Nikotinacetat in Wasser.

$r:g$	$gr:g$	$hb:g$	$db:g$
0·754	1·288	—	—
0·754	1·272	1·596	1·897
0·753	1·273	1·600	—
0·755	1·271	1·591	1·870
0·754	1·271	1·591	1·872
0·756	1·273	1·596	—
0·760	1·275	1·597	1·883
0·755	1·274	1·590	—
0·754	1·274	1·589	1·880
0·754	1·267	1·563	—
0·752	1·269	1·579	1·880
0·752	1·272	1·576	—
0·753	1·269	1·578	1·858

Für die zur zweiten Gruppe gehörigen Stoffe liegt die Sache nicht so einfach. Die Formel:

$$\frac{\Delta[\alpha]_{bl}}{\Delta[\alpha]_g} = \frac{(Kk)^{bl}\frac{\Delta T}{TT_1} + K_1^{bl}\,\Delta v}{(Kk)^g\frac{\Delta T}{TT_1} + K_1^g\,\Delta v}$$

sagt nichts darüber aus, ob dieser Quotient von der Temperatur und der Konzentration unabhängig ist oder nicht. Aus der Tatsache aber, dass dies wirklich stattfindet, darf umgekehrt geschlossen werden, dass die Gleichung in der Form:

$$\frac{\Delta[\alpha]_{bl}}{\Delta[\alpha]_g} = \frac{K_1^{bl}\left(K_2\frac{\Delta T}{TT_1} + \Delta v\right)}{K_1^g\left(K_2\frac{\Delta T}{TT_1} + \Delta v\right)} = \frac{K_1^{bl}}{K_1^g}$$

geschrieben werden darf. Um dies näher zu untersuchen, habe ich aus meinen Originalzahlen für Diäthyl- und Dipropyltartrat[1]) die Drehungsformeln für die verwendeten fünf Farben berechnet. Sie sind in der folgenden Tabelle zusammen mit den daraus berechneten Werten für K_2 aufgeführt.

	Diäthyltartrat.	K_2
r	$\Delta[\alpha] = 93.10^2\frac{\Delta T}{TT_1} - 41\,\Delta v$	2·29
g	„ = 140 „ — 79 „	1·77
gr	„ = 162 „ — 75 „	2·16
hb	„ = 220 „ — 90 „	2·44
db	„ = 280 „ — 144 „	1·94
		Mittel: 2·12

[1]) Diese Zeitschr. 41, 175 (1902).

Dipropyltartrat.

		K_2
r	$\Delta[\alpha] = 96.10^3 \frac{\Delta T}{TT_1} - 49\,\Delta v$	1·96
g	„ $= 113$ „ $- 50$ „	2·25
gr	„ $= 168$ „ $- 92$ „	1·83
hb	„ $= 209$ „ $- 87$ „	2·39
db	„ $= 285$ „ $- 160$ „	1·78
		Mittel: 2·04

Wie die Tabelle zeigt, schwanken die Werte für K_2 ziemlich stark, aber ganz unregelmässig um einen Mittelwert, so dass diese Grösse wirklich als konstant angesehen werden darf.

Ob dies völlig exakt gilt, ist jedoch nicht ganz sicher. Es müsste dann nämlich die Maximumtemperatur[1]) der spezifischen Drehung:

$$T_{\text{Max.}} = \frac{a\sqrt{Kk}}{b\sqrt{Kk} + \sqrt{bK_1}} = \frac{a\sqrt{K_2}}{b\sqrt{K_2} + \sqrt{b}}$$

auch von der Farbe unabhängig sein, weil a und b, die Konstanten der Dichte-Temperaturgleichung, natürlich nichts mit der Farbe zu tun haben.

Dass dies mit grosser Annäherung gilt, ist als sichergestellt anzusehen. Jedoch liegen einige Beobachtungen vor, wie die von mir[2]) an Kaliumnatriumtartrat, und die von Walden[3]) an Diäthyl- und Dipropyltartrat, welche auf die Möglichkeit hindeuten, dass die Maximumtemperaturen ein wenig mit der Brechbarkeit der verwendeten Farben steigen. Wenn sich dies durch weitere Beobachtungen bestätigen sollte, muss gleichzeitig die Annahme der vollständigen Konstanz der rationellen Dispersionskoeffizienten und der Lösungsdispersionskoeffizienten für Stoffe dieser Gruppe aufgegeben werden.

Wenn man vorläufig von dieser Möglichkeit absieht, so lässt sich mit genügender Annäherung die weitere Folgerung ziehen, dass in den Lösungen, wo keine Verbindungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel gebildet werden, was ja nach der Theorie durch Gleichheit der Konstanten der Lösung mit denjenigen des reinen Stoffes bewiesen wird, auch die Lösungsdispersionskoeffizienten gleich den rationellen Dispersionskoeffizienten sein müssen, nämlich gleich den Quotienten der Grössen K_1 für die verschiedenen Farben.

In wässerigen Lösungen der Weinsäureester sollen ja nach dem früher Entwickelten[4]) keine Additionsverbindungen vorliegen. Mit Rück-

[1]) Diese Zeitschr. **55**, 270 (1903).
[2]) Diese Zeitschr. **41**, 199 (1902).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 366 (1905).
[4]) Diese Zeitschr. **55**, 270—73 (1906).

sicht auf die Konstanz des rationellen Dispersionskoeffizienten in dieser homologen Reihe stimmt es hiermit aufs beste überein, dass die Lösungsdispersionskoeffizienten für wässerige Weinsäurelösungen[1]):

$r:g$	$gr:g$	$hb:g$	$db:g$
0·78	1·26	1·73	1·96

den rationellen Dispersionskoeffizienten:

$r:g$	$gr:g$	$hb:g$	$db:g$
0·776	1·278	1·894	2·144

sehr nahe liegen. Dasselbe gilt wahrscheinlich für die Lösungen von Dipropyltartrat in Äthylenbromid[2]), wo die Lösungsdispersionskoeffizienten die Werte:

$r:g$	$gr:g$	$hb:g$	$db:g$
0·74	1·26	1·84	2·02

besitzen[3]). Die Lösungen von Diäthyltartrat in Isobutylalkohol und von Dipropyltartrat in Benzol, wo nach dem früher[4]) Entwickelten Additionsverbindungen vorliegen, haben dagegen stark abweichende Werte der Lösungsdispersionskoeffizienten:

	$r:g$	$gr:g$	$hb:g$	$db:g$
Diäthyltartrat in Isobutylalkohol	0·77	1·20	1·65	1·79
Dipropyltartrat in Benzol	0·80	1·24	1·65	1·76

Es scheint somit, dass hier ein neues Kriterium für die Bildung oder Nichtbildung von Verbindungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel vorhanden ist, das zusammen mit dem früher Aufgestellten einen tiefern Einblick in die Natur der Lösungen zulassen dürfte[3]).

Endlich wird es von Bedeutung sein nachzusehen, wie das additive oder nichtadditive Verhalten anderer physikalischer Eigenschaften solcher Lösungen, wie magnetische Drehung[3]), Brechungsverhältnis usw. sich zu den nach obigen erreichbaren Schlussfolgerungen verhalten wird.

Resultate dieser Arbeit.

1. Die Gültigkeit der früher aufgestellten Formeln wird durch die Mitteilung einer grössern Anzahl von Beispielen sichergestellt.

2. Die früher aufgefundenen Dispersionsregelmässigkeiten werden im Lichte der Theorie neu diskutiert, und es wird auf die Möglichkeit eines neuen Kriteriums für die Bildung oder Nichtbildung von Additionsverbindungen in den Lösungen aktiver Stoffe wird hingewiesen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **45**, 375 (1903).

[2]) Diese Zeitschr. **45**, 370 (1903).

[3]) Untersuchungen über diese Punkte sind schon im Gange.

[4]) Diese Zeitschr. **55**, 276 (1906).

Kopenhagen, Chem. Universitätslaboratorium, Mai 1906.

Studien über katalytische Razemisierung.

(Fortsetzung.)[1]

Von

Chr. Winther.

IV. Über die Bildung der Traubensäure.

Wenn der Razemisierungsprozess vom stereochemischen Standpunkte aus betrachtet wird, so besteht er ja wesentlich nur in einem Platzwechsel zweier Gruppen, eine Umwandlung, welche erst, wenn die Hälfte der vorhandenen Molekeln in dieser Weise verändert worden sind, seinen Schluss findet. Im Falle der Weinsäure, wo die Molekeln symmetrisch gebaut sind, liegt es am nächsten, diese Umwandlung zuerst nur an einem der asymmetrischen Kohlenstoffatome vorzunehmen, wodurch die Mesoweinsäure entsteht; nachher erst fängt der Platzwechsel am zweiten asymmetrischen Kohlenstoffatome an, wodurch aus der Mesoweinsäure Traubensäure gebildet wird, bis ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen beiden Säuren erreicht ist. Diese Auffassung war denn auch die allgemein angenommene, bis Holleman die Möglichkeit betonte, dass in konzentrierten, stark alkalischen Lösungen parallel dieser Umwandlung eine andere vor sich ging, wodurch aus Weinsäure direkt Traubensäure entstand, wobei also der Platzwechsel an den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen auf einmal einsetzte.

Wie meine Versuche zeigen, ist dies aber sicher nicht richtig. Die Resultate von Holleman sind bei weitem nicht so genau, dass man daraus so weitreichende Schlüsse ziehen kann; die Erhitzungsdauer ist so gross, dass eine beträchtliche Menge der Säuren zersetzt wird, und es wird dann auch häufig von ansehnlichen Kohlensäureentwicklungen gesprochen. In fast sämtlichen Versuchsreihen[2]) steigt die Menge der Mesoweinsäure bis zu einem Maximum, um dann wieder abzunehmen, ein Verhalten, das auch meine Bestimmungen zeigen, bevor die nötigen Korrektionen angebracht werden, und das deshalb auf Ungenauigkeit der Analysenmethode hinweist. Auf dieser Ursache beruht auch die

---

[1]) Diese Zeitschr. **56**, 465 (1906).

[2]) Namentlich in den Versuchen von Boeseken.

Behauptung[1]), die Mesoweinsäure solle sich, nach der vollständigen Umwandlung der Weinsäure, noch weiter in Traubensäure umwandeln. Wenn diese Beobachtung richtig wäre, sollte die Umwandlungsgeschwindigkeit:

Weinsäure → Mesoweinsäure

von derjenigen des Prozesses:

Traubensäure → Mesoweinsäure

wesentlich verschieden sein, was nach meinen Versuchen nicht der Fall ist.

Erstens zeigt die Tabelle[2]), dass die Konstante $k_2 + k_3$ für die Weinsäureumwandlung (letzte Spalte), wobei also Weinsäure und Traubensäure zusammen gerechnet sind, mit denjenigen der Traubensäure- und Mesoweinsäureumwandlungen so gut übereinstimmt, wie man es bei den vorhandenen Differenzen zwischen den beiden letztgenannten Konstanten nur erwarten kann. Es ist hieraus zu schliessen, dass die Weinsäure die Traubensäure bei dieser Umwandlung vollständig vertreten kann. Zweitens wird genannte Auffassung dadurch gestützt, dass die aus den Konstanten $k_2 + k_3$ der Weinsäureumwandlung mit Hilfe des Gleichgewichtes berechneten k_3 mit den Konstanten k_1 der Razemisierung praktisch identisch sind, wie es die folgende Tabelle zeigt.

Nr.	$k_2 + k_3$	β	k_3 ber.	k_1 gef.
1	0·290	0·350	0·102	0·100
2	0·712	0·400	0·285	0·263
3	0·927	0·411	0·380	0·377
4	0·568	0·400	0·227	0·225
5	0·176	0·400	0·070	0·063
6	0·486	0·400	0·194	0·198
7	0·159	0·380	0·060	0·074
10	0·377	0·400	0·151	0·143
11	0·452	0·385	0·174	0·172
12	0·840	0·400	0·336	0·338
13	0·408	0·370	0·151	0·156
14	0·324	0·390	0·126	0·125

Die k_3 beziehen sich nun auf die Summe von Weinsäure und Traubensäure. Da es sich jetzt zeigt, dass diese Grössen mit den Konstanten k_1 der alleinigen Umwandlung der Weinsäure identisch sind, so folgt daraus, dass die Traubensäure nur durch eine sekundäre Reaktion, d. h. nur aus der Weinsäure entsteht.

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **17,** 66.

[2]) Diese Zeitschr. **56,** 509 (1906).

Die Gleichheit der Grösse k_1 und k_3 zeigt somit erstens, dass die Traubensäurebildung nur durch die Mesoweinsäure hindurch vor sich geht, zweitens, indem die Traubensäure bei der betreffenden Umwandlung vollständig von der Weinsäure ersetzt werden kann, dass die Mesoweinsäure sich in der Tat in gleiche Mengen von *d*- und *l*-Weinsäure, nicht aber in ungespaltene Traubensäure umwandelt und umgekehrt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit von ungespaltener Traubensäure in Mesoweinsäure würde ja sicher von derjenigen der Weinsäure verschieden sein.

Die besprochene Gleichheit zwischen k_1 und k_3 könnte jedoch auch durch Kompensation zustande kommen. Wenn nämlich einerseits eine direkte Traubensäurebildung (aus Weinsäure) stattfände, und anderseits die Umwandlungsgeschwindigkeiten der Weinsäure und Traubensäure in Mesoweinsäure voneinander verschieden wäre, so könnten diese beiden Erscheinungen unter Umständen einander derart kompensieren, dass die Grössen k_1 und k_3 jedoch gleich würden. Es ist jedoch absolut unwahrscheinlich, dass diese Kompensation dermassen von Temperatur und Konzentration unabhängig sein würde, wie es hier der Fall ist, und diese Möglichkeit lässt sich daher vollständig ausschliessen.

Wenn es hiernach als bewiesen angenommen werden darf, dass keine direkte Traubensäurebildung stattfindet, so hat man es nur mit den beiden folgenden Geschwindigkeitsgleichungen zu tun:

$$-\frac{dx_1}{dt} = k_1(A_1 - x_1) \qquad (1)$$

und:

$$\frac{dx_3}{dt} = k_2 x_2 - k_1 x_3. \qquad (2)$$

$A_1 - x_1$ ist die jeweilig vorhandene Menge Weinsäure, x_2 und x_3 die Mengen von Mesoweinsäure und Traubensäure, indem die ursprünglichen Mengen dieser Säuren gleich Null gesetzt werden. Als weitere Gleichung kommt noch hinzu:

$$x_1 = x_2 + x_3.$$

Aus Gleichung (1) erhält man:

$$x_1 = A_1 - \frac{A_1 - x_0}{e^{k_1(t-t_0)}}.$$

Gleichung (2) wird:

$$\frac{dx_3}{dt} = k_2 x_1 - (k_1 + k_2) x_3.$$

Durch Einsetzen des Wertes von x_1 und Integrieren erhält man hieraus den Ausdruck:

$$x_3 = \frac{k_2}{k_1 + k_2} A_1 (1 - e^{-(k_1+k_2)(t-t_0)}) - (A_1 - x_0)(e^{-k_1(t-t_0)} - e^{-(k_1+k_2)(t-t_0)}) + x_3^0 e^{-(k_1+k_2)(t-t_0)},$$

wo x_3^0 die zur Zeit t_0 anwesende Traubensäuremenge ist.

Die mit Hilfe dieses Ausdruckes berechneten Traubensäuremengen sind in den folgenden Tabellen mit den gefundenen Mengen und den Differenzen zwischen beiden samt den Zeiten vereinigt.

Versuch 1.

t	Gef.	Ber.	Diff.
0	0·3	—	—
45	1·3	1·6	— 0·3
90	5·2	4·5	+ 0·7
135	8·7	7·6	+ 1·1
195	12·1	12·6	— 0·5
255	15·7	17·7	— 2·0
405	26·9	29·5	— 2·6

Versuch 2.

t	Gef.	Ber.	Diff.
0	3·2	—	—
20	4·6	4·8	— 0·2
50	7·1	8·9	— 1·8
90	14·0	16·0	— 2·0
150	26·0	26·9	— 0·9
210	33·2	36·0	— 2·8

Versuch 3.

t	Gef.	Ber.	Diff.
0	2·5	—	—
15	3·8	3·9	— 0·1
35	6·7	8·0	+ 1·3
60	10·5	14·2	— 3·7
90	25·4	22·0	+ 3·4
130	30·6	31·4	— 0·8
180	50·8	40·4	+ 10·4

Versuch 4.

t	Gef.	Ber.	Diff.
0	0·5	—	—
20	1·1	1·6	— 0·5
50	3·7	4·9	— 1·2
90	6·2	11·2	— 5·0
140	11·3	19·4	— 8·1
200	27·1	28·5	— 1·4
260	40·7	36·2	+ 4·5

Versuch 5.

t	Gef.	Ber.	Diff.
0	0	—	—
45	1·9	0·4	+ 1·5
165	3·9	3·6	+ 0·3
225	5·5	5·9	— 0·4
285	7·8	8·5	— 0·7
450	13·3	16·1	— 2·8

Versuch 6.

t	Gef.	Ber.	Diff.
0	1·2	—	—
20	3·2	2·0	+ 1·2
50	5·3	4·7	+ 0·6
90	7·4	9·6	— 2·2
140	17·6	16·8	+ 0·8
200	19·1	25·1	— 6·0
260	21·9	32·4	— 10·5
330	45·1	39·4	+ 5·7

Versuch 7.

t	Gef.	Ber.	Diff.
0	0·3	—	—
20	1·6	0·5	+ 1·1
50	4·8	1·0	+ 3·8
90	3·8	2·1	+ 1·7
140	5·4	4·2	+ 1·2
200	5·7	7·1	— 1·4
270	12·3	10·9	+ 1·4
350	17·6	15·5	+ 2·1

Versuch 10.

t	Gef.	Ber.	Diff.
0	0·3	—	—
20	1·0	0·8	+ 0·2
40	1·3	1·7	— 0·4
70	1·3	3·9	— 2·6
110	4·1	7·5	— 3·4
160	10·3	12·7	— 2·4
220	22·8	19·0	+ 3·8
310	28·9	27·9	+ 1·0

Versuch 11.

t	Gef.	Ber.	Diff.
0	1·5	—	—
20	2·0	2·1	— 0·1
50	3·3	4·6	— 1·3
90	6·3	9·2	— 2·9
140	13·5	15·9	— 2·4
200	25·0	23·1	+ 1·9
260	29·5	31·5	+ 2·0
320	41·5	37·8	+ 3·7

Versuch 12.

t	Gef.	Ber.	Diff.
0	1·8	—	—
20	3·4	4·0	— 0·6
50	9·7	10·2	— 0·5
90	17·2	20·0	— 2·8
140	32·7	31·1	+ 1·6
200	43·3	41·1	+ 2·2
260	47·6	47·9	— 0·3
320	50·2	52·4	— 2·2

Versuch 13.

t	Gef.	Ber.	Diff.
0	0	—	—
20	1·0	0·6	+ 0·4
50	1·8	2·6	— 0·8
90	4·9	6·7	— 1·8
140	12·2	12·9	- 0·7
200	22·1	20·6	+ 1·5
260	25·4	27·8	— 2·4
320	37·3	34·2	+ 3·1

Versuch 14.

t	Gef.	Ber.	Diff.
0	0·1	—	—
20	1·7	0·7	+ 1·0
50	2·3	2·1	+ 0·2
90	4·2	5·1	— 0·9
140	8·4	9·4	— 1·0
200	13·9	15·3	— 1·4
260	19·5	21·1	— 1·6
320	27·7	26·6	+ 1·1

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten ist, von einzelnen grössern, auf grobe Versuchsfehler zurückzuführenden Abweichungen abgesehen, fast überall so gut, wie man es mit den vorhandenen analytischen Methoden nur erwarten kann. Dass die Abweichungen gleichzeitig mit den Fehlern der analytischen Methode abnehmen, zeigt sich dadurch, dass sie in den Versuchen 11 bis 14 (die Kalikatalysen) weit kleiner und regelmässiger als in den übrigen Versuchen sind.

Wenn eine direkte Traubensäurebildung stattfände, sollten die Differenzen überall positiv sein, was ja absolut nicht der Fall ist.

V. Über das Wesen der Alkalikatalyse.

Die meisten der Katalysen in homogenen Systemen, welche nicht eben durch Zwischenreaktionen[1]) zustande kommen, lassen sich wohl

[1]) Es scheint mir noch heute einige Unklarheit über die Bedingungen zu herrschen, welche gefordert werden müssen, um die Erklärung einer homogenen Katalyse durch Zwischenreaktionen als genügend zu erachten. Es wird hierzu gefordert, dass die einzelnen Teilreaktionen, für sich gemessen, schneller als die gesamte Reaktion verlaufen sollen. Dies ist aber keineswegs notwendig. Man denke sich zwei reagierende Stoffe *A* und *B*, von welchen der erste mit dem Katalysator *C* ein Zwischenprodukt bildet, das dann mit *B* reagiert. Nun ist es sehr wohl möglich, dass dieses Zwischenprodukt *AC* in zwei Formen mit verschiedenem Inhalt

dadurch erklären, dass der Katalysator eine Änderung in der wirksamen Menge[1]) entweder eines der reagierenden oder eines der entstehenden Stoffe bewirkt. Auch für die in vielen Fällen wirksamen, überaus kleinen Mengen der Katalysatoren lässt sich diese Auffassung (wenigstens formal) durchführen, weil ja die „aktive Menge" (Arrhenius) der meisten indifferenten Stoffe in der Regel von sehr kleinen Grössenordnungen sind.

Als freiwillig verlaufender Prozess muss nun die Razemisierung notwendigerweise mit einem Verlust freier Energie verknüpft sein. Die optischen Antipoden sind jedoch als energetisch völlig gleich aufzufassen; der notwendige Verlust wird somit nur dadurch möglich[2]), dass im razemischen System etwas vom razemischen Stoff in ungespaltenem Zustande zugegen ist. In einer Lösung von Natriumrazemat muss also notwendigerweise etwas von diesem Salz ungespalten sein, während der weit grössere Teil als Tartrat zugegen ist. Die katalytische Wirkung des Natrons könnte nun darauf beruhen, dass die elektrolytische Dissociation des Natriumtartrats vermindert wurde. Indem sich das Natriumtartrat razemisiert, wird die grössere Menge von undissociiertem *d*- und *l*-Natriumtartrat auch die Bildung einer grössern Menge des Natriumrazemats bewirken als sonst. Die Konzentration des Reaktionsproduktes (nämlich *l*-Natriumtartrat; es wird hier von der Bildung von Mesoweinsäure abgesehen) wird somit vermindert, und der Prozess wird rascher verlaufen als ohne Natronzusatz. Wenn diese Auffassung

---

an freier Energie existiert, und nach der bekannten Ostwaldschen Regel muss dann die unbeständigste dieser Formen, nennen wir sie $A_1 C_1$, immer zuerst entstehen. Im Augenblicke des Entstehens reagiert aber diese unbeständige Form gleich mit dem gleichzeitig anwesenden Stoff B, und es ist dabei höchst wahrscheinlich, dass die Geschwindigkeit der Reaktion $A_1 C_1 + B$ weit grösser ist, als diejenige der gewöhnlich gemessenen Reaktion $AC + B$. Damit eine homogene Katalyse durch eine Zwischenreaktion genügend erklärt werden kann, ist es somit nicht notwendig, dass die letzte (oder letzten) der gemessenen Einzelgeschwindigkeiten grösser als die gesamte Geschwindigkeit ist. Dass die erste Einzelgeschwindigkeit es immer sein muss, liegt auf der Hand.

[1]) welche nicht notwendig als Ionen aufgefasst zu werden brauchen (Euler).

[2]) Theoretisch besteht noch eine Möglichkeit. Die optischen Antipoden sind zwar, jede für sich, thermodynamisch identisch. Löst man aber die eine Antipode in einer Lösung der andern, so ist diese Lösung als ein fremder, optisch aktiver Stoff aufzufassen, welcher in die Asymmetrieverhältnisse der ersten Antipode sehr wohl Änderungen hervorrufen kann. Die Tatsache, dass die Drehung eines optisch aktiven Stoffes von der Anwesenheit des entsprechenden Razemkörpers im allgemeinen gar nicht beeinflusst wird, zeigt jedoch, dass diese Änderungen jedenfalls so überaus klein sind, dass sie für die praktische Möglichkeit des Razemisierens nicht in Betracht kommen können.

richtig wäre, müsste jedoch ein jedes Natriumsalz ebenso stark katalytisch wirken als das Natron selbst, was nach den vorläufigen Versuchen entschieden nicht der Fall ist.

Die katalytische Wirkung muss somit den Hydroxylionen zugeschrieben werden, und es hat deshalb ein besonderes Interesse, einen etwaigen Zusammenhang zwischen den Konzentrationen dieser Ionen und den Razemisierungsgeschwindigkeiten aufzusuchen.

Von einer einfachen Proportionalität ist absolut nicht die Rede, weil überall die Geschwindigkeitskonstanten weit stärker als die Alkaliüberschüsse ansteigen. In dieselbe Richtung weist anscheinend die Tatsache, dass Kali gegenüber Weinsäure schwächer als Natron katalysiert, während doch, nach den Leitfähigkeitsmessungen zu urteilen, letzteres als weniger dissociiert gelten darf. Es ist jedoch hierbei zu beachten[1]), dass die Leitfähigkeit nicht allein vom Dissociationsgrade, sondern auch von der innern Reibung abhängig ist. Nun ist, wie man sehr leicht zeigen kann, die innere Reibung einer Natronlauge weit grösser als diejenige einer äquivalenten Kalilauge. Die Unterschiede sind so gross, dass es sich bei einigermassen konzentrierten Lösungen sehr stark in der Ausflusszeit der Pipetten bemerkbar macht.

Ich habe deshalb mit dem Ostwaldschen Apparat einige Bestimmungen der innern Reibung von Natron- und Kalilösungen bei den hier verwendeten Konzentrationen ausgeführt. Die Temperatur war 17·9°. Die folgenden Tabellen enthalten: 1. die Normalitäten (n) der Lösungen, 2. die aus den Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch[2]) abgeleiteten Dissociationsgrade α_1, 3. die auf Wasser als Einheit bezogenen Werte der innern Reibung η, und 4. die mit Hilfe dieser Werte nach der Formel von Pissarjewsky-Lemcke[3]):

$$\alpha = \frac{\mu \cdot \eta}{\mu_\infty \cdot \eta_\infty}$$

berechneten Dissociationsgrade α_2, wobei die innere Reibung bei unendlicher Verdünnung gleich Eins gesetzt wurde.

Natron.

n	α_1	η	α_2
6·0	0·253	4·18	1·06
4·0	0·399	2·41	0·96
2·0	0·604	1·48	0·90

Kali.

n	α_1	η	α_2
6·0	0·295	2·01	0·59
4·0	0·512	1·52	0·78
2·0	0·674	1·21	0·81

[1]) Siehe z. B. Pissarjewsky und Lemcke, Diese Zeitschr. **52**, 486 (1905).
[2]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte S. 158.
[3]) Loc. cit.

Obwohl den Zahlen der letzten Spalten natürlich keine absolute Bedeutung zukommen kann, deuten sie doch darauf hin, dass die Dissociation der starken Natronlösungen grösser als diejenige der äquivalenten Kalilösungen sind. Ausserdem zeigt sich die eigentümliche Erscheinung, dass der Dissociationsgrad der Natronlösungen ein Minimum aufweist, während derjenige der Kalilösungen fortwährend abnimmt. Dieses ganz verschiedene Verhalten der beiden Alkalien kommt auch bei mehrern der von mir benutzten Methoden (siehe später) deutlich zum Vorschein.

Um möglicherweise eine Abhängigkeit der Razemisierungsgeschwindigkeit von der Konzentration der freien Hydroxylionen auffinden zu können, habe ich noch eine Anzahl verschiedener Methoden versucht, um die letztgenannte Konzentration sowohl in reinen Natron- oder Kalilösungen, wie auch in mit Natrium-, resp. Kaliumsalzen versetzten alkalischen Lösungen zu bestimmen. Die hierzu benutzten Methoden waren vier, nämlich 1. die Bestimmung der Löslichkeit von Baryumhydroxyd; 2. die Bestimmung der elektromotorischen Kraft mittels Quecksilberoxydelektroden; 3. die Messung der Verteilung zwischen Wasser und Isobutylalkohol und 4. die Messung der Entfärbung von Phenolphtaleïn.

1. Die Löslichkeit von Baryumhydroxyd.

Das Baryumhydroxyd wurde trotz seiner verhältnismässig grossen Löslichkeit gewählt, um auch bei konzentrierten Lösungen, um welche es sich ja vorwiegend handelt, einigermassen genaue Resultate erhalten zu können. Die Versuche wurden so angestellt, dass je 25 ccm der Lösungen mit 5 g feingepulvertem Baryumhydroxyd in zugeschmolzenen Reagensröhren bei 25° fünf bis sechs Stunden rotiert und dann über Nacht bei derselben Temperatur aufrecht stehend gelassen wurden. Aus der klaren Flüssigkeit wurden dann 10 ccm abpipettiert und titriert.

Die Versuche mit salzhaltigen Lösungen konnten weder mit Mandelsäure, noch mit Weinsäure gemacht werden, weil beide Säuren schwerlösliche Baryumsalze bilden. Um jedoch eine Vorstellung von der Grösse der Salzwirkung zu gewinnen, wurden die Versuche mit Natrium-, resp. Kaliumacetat in passenden Mengen durchgeführt.

2. Die elektromotorische Kraft.

Es wurde nach der Kompensationsmethode von Poggendorff-Du Bois-Reymond[1]) gemessen. Eine ganze Reihe von Messungen

[1]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch S. 367.

verschiedener Natronlaugen mit und ohne Zusatz von Natriumacetat wurde deshalb verworfen, weil im Zwischengefäss normales Chlorkalium angewendet worden war, wodurch grosse und unkontrollierbare Flüssigkeitspotentiale eingeführt wurden. Für die spätern Messungen wurde deshalb auf absolute Werte verzichtet und nur die elektromotorische Kraft zwischen den verschiedenen alkalischen Lösungen, mit konzentriertem Natron, resp. Kali im Zwischengefäss, bestimmt. Die Flüssigkeitspotentiale können dann nicht erheblich sein und heben sich ausserdem gegenseitig nahezu vollständig auf. Da die dann gemessenen Potentialunterschiede sehr gering waren, wurde die Kette mit einem Kadmiumnormalelement verknüpft und die gesamte elektromotorische Kraft gemessen. Die Lösungen wurden im Messgefäss mit Quecksilberoxyd und Quecksilber in Berührung und von äusserer Luft abgeschlossen über Nacht bei konstanter Temperatur (20°) sich selbst überlassen. Am nächsten Tage war dann das Potential vollständig konstant. Als Nullinstrument diente ein Lippmannsches Kapillarelektrometer empfindlichster Form.

Es wurden nach dieser Methode Versuche, teils mit reinen Natron-, resp. Kalilösungen, teils mit einem Zusatz von Natrium-, resp. Kaliumtartrat, und endlich, um die Wirkungen anderer Salze damit vergleichen zu können, auch mit Natrium-, resp. Kaliumsuccinat ausgeführt. Die Bernsteinsäure wurde gewählt als eine der Weinsäure möglichst nahestehende, von Alkoholhydroxyl freie, zweibasische Säure.

3. Die Verteilung zwischen Wasser und Isobutylalkohol.

Der Isobutylalkohol wurde für diese Versuche gewählt, weil einerseits die gegenseitige Löslichkeit von diesem Alkohol und Wasser nicht allzugross ist, und anderseits die Löslichkeit von Natrium- und Kaliumhydroxyd in den höhern Alkoholen zu klein ist. Für diese Versuche dienten die gleichen Lösungen als für die elektrometrischen Bestimmungen.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass 10 ccm jeder Lösung mit 15 ccm Isobutylalkohol in einem zugeschmolzenen Reagensrohre bei 25° sechs Stunden rotiert wurde. Nach 48 stündigem Stehen bei derselben Temperatur wurden aus der alkoholischen Schicht 10 ccm abpipettiert und mit ca. 0·05-norm. Schwefelsäure und Phenolphtaleïn titriert; aus der wässeriger Schicht wurden 5 ccm abpipettiert und mit ca. 1-norm. Salpetersäure und Phenolphtaleïn titriert.

4. Die Entfärbung des Phenolphtaleïns.

Bekanntlich wird die rote Farbe des alkalischen Phenolphtaleïns von starken Alkalien wieder zerstört, wahrscheinlich unter Bildung einer zweibasischen Säure[1]). Wie McCoy[2]) gefunden hat, handelt es sich hier um ein Gleichgewicht zwischen den Hydroxylionen, dem roten Salz und dem Salz der zweibasischen Säure. Unabhängig davon habe ich dasselbe auf anderm Wege gefunden. Es zeigt sich nämlich, dass die Farbe der entfärbten Lösung bei Verdünnung wieder hervorgerufen werden kann[3]).

5 ccm einer 2-norm. Natronlösung wurde mit einem kleinen Tropfen einer 1 %igen alkoholischen Phenolphtaleïnlösung versetzt und die vollständige Entfärbung abgewartet. Nach Zusatz von 40 ccm Wasser wurde die anfänglich farblose Flüssigkeit langsam schwach rosa gefärbt.

2 ccm einer 10-norm. Natronlösung wurden mit 1 ccm der obigen Phenolphtaleïnlösung versetzt. Nach einer Viertelstunde war die Farbe der Lösung nur schwach rosa; vollständige Entfärbung konnte nicht erreicht werden. Nach Zusatz von 100 ccm Wasser war die Farbe der Flüssigkeit sehr schwach rosa, nahm aber in den nächsten Minuten stark zu, bis nach ca. sechs Minuten ein sehr kräftiges Rot erreicht worden war.

Beide Versuche wurden mit äquivalenten Kalilösungen wiederholt, und die Erscheinungen waren ganz dieselben, nur dass hier sowohl die Entfärbung wie auch die Wiederherstellung der Farbe etwas schneller verlief[4]).

Es handelt sich somit hier um ein wirkliches Gleichgewicht.

Wie auch McCoy gefunden hat, kommt die Farbe durch Neutralisation sehr schnell wieder zum Vorschein; dies geschieht auch, nachdem die phenolphtaleïnhaltige Lösung sechs Stunden auf ca. 120° erhitzt worden ist, wie ich in zahlreichen Fällen konstatiert habe.

Das Gleichgewicht wird mit der Temperatur stark verschoben, so dass die bei gewöhnlicher Temperatur entfärbten Lösungen beim Er-

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **31**, 516 (1904).

[2]) Loc. cit.

[3]) Die gegenteilige Meinung Glasers (Indikatoren S. 98) ist somit nicht zutreffend.

[4]) Diese Versuche sind so leicht auszuführen und verlaufen so schön und sicher, dass sie sich als Vorlesungsversuche eignen, um die Änderung des Geschwindigkeit einer langsam verlaufenden Reaktion mit der Konzentration zu demonstrieren. Es empfiehlt sich dann, zu je 2 ccm 10-norm. Kalilauge nur 0·5 ccm Phenolphtaleïnlösung und 50 ccm Wasser zu nehmen. Die Schwächung der Farbe wird dann in sechs Minuten, ihre Wiederherstellung in zwei Minuten erreicht.

hitzen auf 100 bis 120° wieder schwach gefärbt werden; durch Abkühlung verschwindet die Farbe gleich wieder.

Während McCoy die Konzentration der Hydroxylionen durch kolorimetrische Gleichgewichtsbestimmungen (in weit verdünntern Lösungen) bestimmt hat, habe ich versucht, durch Zeitmessung der langsam verlaufenden Entfärbung etwas über die genannte Konzentration zu erfahren. Es zeigte sich dabei, dass die genannte Reaktionszeit sehr stark von der Menge des Phenolphtaleïns und von der Temperatur abhängig ist. Die Versuchsanordnung wurde deshalb wie folgt gewählt.

10 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit, die im voraus auf 20° gebracht war, wurden in ein weites Reagensrohr gebracht, auf welches ein Stopfen mit einem zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasrohr gesetzt werden konnte. Die Spitze des Rohres wurde eben in eine 1%ige alkoholische Phenolphtaleïnlösung eingeführt, wodurch eine sehr konstante Menge Lösung von selbst aufgesogen wurde, und der Stopfen wurde auf das Reagensrohr gesetzt. Durch Blasen in einen auf das Glasrohr gesetzten Gummischlauch wurde die Spitze entleert; gleichzeitig wurde durch heftige Bewegung des Reagensrohres mit der Hand der Inhalt derselben gut durchgemischt und auf die Sekundenuhr gedrückt. Als Endpunkt der Reaktion galt nicht die vollständige Entfärbung, deren Eintreten sich schwierig genau messen lässt, sondern die Gleichheit der Farbe mit derjenigen einer sehr schwach rosa gefärbten Kaliumpermanganatlösung, die sich in einem ähnlichen Reagensrohr befand. Die Gleichheit der Farben wurde einfach durch Sehen gegen einen weissen Untergrund beurteilt. Es wurden jedesmal fünf solche Bestimmungen nacheinander ausgeführt; dann wurde das Reagensrohr entleert, mit einer neuen Portion derselben Flüssigkeit beschickt und wieder fünf Bestimmungen gemacht, so dass stets zehn Messungen für jede Flüssigkeit vorliegen. Da die in die Glasspitze aufgesogene Flüssigkeitsmenge nur ca. 0·004 ccm betrug, konnte die gesamte Menge von 0·02 ccm in fünf Bestimmungen keine wesentliche Änderung in der ursprünglichen Flüssigkeit verursachen.

Als Beispiel führe ich drei solche Messungsreihen mit wesentlich verschiedenen Reaktionszeiten auf, um zu zeigen, dass sich schon mit so einfachen Mitteln ein brauchbares Resultat erreichen lässt. Es unterliegt keinem Zweifel, dass eine weit bessere Übereinstimmung erzielt werden könnte, wenn eine feinere Messmethode angewendet würde.

Die Zahlen bedeuten Sekunden.

3·8	14·0	64·0
3·6	13·4	61·5

3·4	13·8	62·8
3·4	13·2	62·2
3·4	14·0	62·5

Die im vorhergehenden beschriebenen Messmethoden ergaben die folgenden Resultate:

1. Die Löslichkeit von Baryumhydroxyd.

Die erste und dritte Spalte enthält die Normalität der Hydroxylionen vor und nach dem Schütteln mit festem Baryumhydroxyd und die vierte Spalte die Differenz zwischen beiden.

Die zweite Spalte gibt die Normalität des zugesetzten Natriumacetats an.

A. Mit Natron.

OH' vorher	Na-Azetat	OH' nachher	Diff.
5·941	—	5·941	0·000
5·919	2·00	5·938	0·019
3·965	—	3·994	0·029
3·972	1·33	3·998	0·026
3·969	2·00	3·996	0·027
1·915	—	1·986	0·071
1·915	0·66	1·983	0·068
1·229	—	1·360	0·131
1·239	0·44	1·374	0·135
1·217	0·66	1·354	0·137
1·223	1·32	1·361	0·138
0·923	—	1·085	0·162
0·934	1·32	1·125	0·191
0·827	—	1·009	0·182
0·825	0·44	1·016	0·191
0·612	—	0·835	0·223
0·619	0·66	0·870	0·251
0·620	1·32	0·875	0·255
0·420	—	0·718	0·298
0·418	0·44	0·744	0·326
0·314	—	0·656	0·342
0·317	1·32	0·721	0·404
0·000	—	0·505	0·505

B. Mit Kali.

OH' vorher	K-Acetat	OH' nachher	Diff.
5·777	—	5·802	0·025
5·739	2·00	5·786	0·047
3·848	—	3·897	0·049
3·834	1·33	3·904	0·070
3·834	2·00	3·909	0·075

2. Die elektromotorische Kraft.

Die folgenden Tabellen enthalten in Spalte 1: die Nummern des Versuchs: in 2: die Normalität der Hydroxylionen; in 3: die Normalität der Bernsteinsäure (*B*); in 4: die Normalität der Weinsäure (*W*) und in 5: die gegen Lösung 1 gemessenen Potentiale in Volt.

Mit Natron.

Nr.	*OH'*	*B*	*W*	π
1	4·07	—	—	—
2	4·05	1·33	—	+ 0·0004
3	4·07	—	1·33	+ 0·0009
4	4·00	2·00	—	+ 0·0004
5	4·07	—	2·00	+ 0·0009
6	6·06	—	—	— 0·0061
7	5·97	2·00	—	— 0·0099
8	6·02	—	2·00	— 0·0075

Mit Kali.

Nr.	*OH'*	*B*	*W*	π
1	3·97	—	—	—
2	3·89	1·33	—	— 0·0033
3	3·89	—	1·33	— 0·0010
4	3·89	2·00	—	— 0·0056
5	3·86	—	2·00	— 0·0025
6	5·88	—	—	— 0·0137
7	5·71	2·00	—	— 0·0252
8	5·74	—	2·00	— 0·0200

3. Die Verteilung zwischen Wasser und Isobutylalkohol.

Die Lösungen sind genau dieselben wie bei den Potentialmessungen, und es genügt daher, ihre Nummern anzuführen. Die zweite Spalte enthält die Normalitäten der Hydroxylionen in Isobutylalkohol (*a*), die dritte Spalte die gleichen Grössen in der wässerigen Phase (*b*) und die letzte Spalte die Verhältnisse *a* zu *b*.

Mit Natron.

Nr.	*a*	*b*	*a* : *b*
1	0·000084	4·09	0·000021
2	0·000072	4·05	0·000018
3	0·000071	4·07	0·000018
4	0·000083	4·00	0·000021
5	0·000069	4·07	0·000017
6	0·000116	6·06	0·000019
7	0·000171	5·97	0·000029
8	0·000168	6·02	0·000028

Mit Kali.

Nr.	*a*	*b*	*a* : *b*
1	0·000118	3·97	0·000030
2	0·000149	3·89	0·000038
3	0·000128	3·89	0·000033
4	0·000175	3·89	0·000045
5	0·000161	3·86	0·000042
6	0·000245	5·88	0·000042
7	0·000624	5·71	0·000109
8	0·000477	5·74	0·000083

4. Die Entfärbung von Phenolphtaleïn.

Die Tabellen enthalten in Spalte 1: die Normalitäten der Hydroxylionen; in Spalte 2: die Normalitäten des Natriumtartrats und in Spalte 3: die Zeiten in Sekunden gemessen.

Bei der Verwertung der auf den vorhergehenden Seiten aufgeführten experimentellen Daten fange ich mit den elektrometrischen Bestimmungen an. Es zeigt sich dann, dass die Kalilösungen sämtlich ein negatives Potential gegen die Lösung 1 besitzen, was darauf hin-

Mit Natron.

OH'	Na-Tartrat	t
6·0	—	8·2
"	2·00	7·1
4·0	—	20·1
"	0·67	17·1
"	1·33	14·6
"	2·00	14·0
2·0	—	65·3
"	0·67	62·4
"	2·00	50·3

Mit Kali.

OH'	Na-Tartrat	t
6	—	5·7
"	2·00	3·6
4	—	16·8
"	1·33	11·0
"	2·00	9·7

deutet, dass sie grössere Konzentrationen von Hydroxylionen als genannte Lösung besitzen. Es besagt dies, dass ein Zusatz von Kaliumsuccinat oder -tartrat zu einer starken Kalilösung die Konzentration der Hydroxylionen steigert, was ja gegen alle Erwartung ist. Ganz dieselbe eigentümliche Erscheinung findet sich bei den Natronlösungen 6 bis 8 wieder, wogegen die Lösungen 2 bis 5 das umgekehrte Verhalten zeigen, indem hier eine geringe Verkleinerung der Hydroxylionenkonzentration durch Zusatz von Natriumsalz eintritt. Die Kali- und Natronlösungen weichen somit in dieser Hinsicht stark voneinander ab, wie es schon nach dem Resultate der Dissociationsbestimmungen (S. 725) erwartet werden musste und auch bei den andern Messmethoden mehrfach wiederkehrt.

Bei den Verteilungsversuchen lässt sich fragen, was eigentlich in den Isobutylalkohol übergeht, ob dissociiertes oder undissociiertes Kaliumhydroxyd. Da jedoch gleichzeitig etwas Wasser mit übergeht, und die isobutylalkoholischen Lösungen vom Phenolphtaleïn prächtig rot gefärbt werden, erscheint es bei den hier vorhandenen, überaus kleinen Konzentrationen am wahrscheinlichsten, dass sich die gesamte übergegangene Menge Kaliumhydroxyd praktisch vollständig dissociiert hat. Die in der alkoholischen Schicht gemessenen Hydroxylmengen müssen somit den in der wässerigen Schicht vorhandenen Mengen von Hydroxylionen proportional sein und folglich den Potentialmessungen parallel gehen, was denn auch in vollem Masse stattfindet (Tabelle, S. 731). Die Kalilösungen geben sämtlich höhere Werte als Lösung 1. Das gleiche gilt von den Natronlösungen 6 bis 8, während die Lösungen 2 bis 5 kleinere Werte geben, also auch kleinere Hydroxylionkonzentrationen besitzen. Auch im einzelnen bewährt sich diese Übereinstimmung. Die folgende Tabelle enthält die nach der Nernstschen Formel:

$$\pi = \frac{0{\cdot}0575}{2} \log \frac{c}{c_1}$$

und die aus den Verteilungsversuchen berechneten Hydroxylionkonzentrationen, wenn diejenige der Lösung 1 als Einheit gesetzt wird.

Natron.

Nr.	Potential	Verteilung
1	1·00	1·00
2	0·93	0·86
3	0·93	0·85
4	0·97	0·98
5	0·93	0·82
6	1·63	1·38
7	2·21	2·03
8	1·82	2·00

Kali.

Nr.	Potential	Verteilung
1	1·00	1·00
2	1·30	1·26
3	1·08	1·09
4	1·57	1·48
5	1·22	1·36
6	3·00	2·07
7	7·52	5·28
8	4·96	4·03

Die Übereinstimmung ist im grossen ganzen so gut, wie man es bei derartigen Versuchen nur erwarten kann.

Die durch Kaliumsalze bewirkten Änderungen sind, nach beiden Methoden gemessen, überall weit grösser als die durch Natriumsalze verursachten.

Die Resultate der Entfärbungsversuche mit Phenolphtaleïn weichen etwas von den oben angeführten ab. Bei den Kalilösungen sind die Verhältnisse wieder ganz klar: der Zusatz von Kaliumtartrat zu den Kalilösungen vermindert die Reaktionszeit, steigert also den Gehalt an Hydroxylionen. Die Natronlösungen verhalten sich, nach dieser Methode gemessen, ohne Ausnahme in derselben Weise. Von einer Verminderung der Dissociation der 4-norm. Natronlauge durch Zusatz von Natriumtartrat ist hier nicht die Rede.

Auch hier sind die durch Kaliumsalze bewirkten Änderungen weit grösser als die durch Natriumsalze verursachten.

Was endlich die Löslichkeitsversuche mit Baryumhydroxyd betrifft, so geben sie anscheinend ein den vorhergehenden völlig entgegengesetztes Resultat. Die Löslichkeit des Baryumhydroxyds in Natron-, resp. Kalilösungen wird durch Zusatz von Natrium-, resp. Kaliumacetat fast überall erhöht, woraus anscheinend zu schliessen ist, dass die Dissociation genannter Lösungen durch Salzzusatz vermindert wird. Dabei ist aber zu erinnern, dass das Baryumhydroxyd wasserhaltig ist, so dass seine Löslichkeit nicht nur von der Konzentration der Hydroxylionen, sondern auch von der Dampftension der Lösung abhängt. Der Zusatz von Natrium-, resp. Kaliumacetat muss die Dampftension der Natron-, resp. Kalilauge vermindern und somit die Löslichkeit des Baryumhydroxyds erhöhen. Eine Vergrösserung der Hydroxylionenkonzentration, wie sie von den übrigen Messmethoden angezeigt wird, muss dagegen die Löslichkeit des Baryumhydroxyds vermindern. Wenn

man den Resultaten der übrigen drei Messmethoden Zutrauen schenken wird, so ist hieraus zu schliessen, dass die Wirkung der Dampftensionsverminderung diejenige der Hydroxylionvermehrung überwiegt. Wenn man von dieser Annahme ausgeht, so zeigen sich auch in diesen Versuchen ähnliche Unterschiede zwischen den Natron- und Kalilösungen, wie sie durch die elektrometrischen und die Verteilungsmessungen gefunden wurden. Die Kalilösungen lösen alle beim Zusatz von Kaliumacetat mehr Baryumhydroxyd auf als ohne diesen Zusatz. Dasselbe gilt für die 6-norm. Natronlösungen, während die 4-norm. das umgekehrte Verhalten zeigen. Nach obiger Annahme sollten jedoch die 4-norm. Lösungen eine noch grössere Löslichkeitszunahme als die 6-norm. aufzeigen, weil hier die beiden Faktoren, die Dampfdruckverminderung und die Dissociationsverkleinerung, in derselben Richtung wirken müssen. Die Erscheinung ist offenbar in den hier benutzten, sehr konzentrierten Lösungen allzu kompliziert, als dass sich daraus bestimmte Schlüsse ziehen lassen. Auch hier bewirken die Kalisalze weit grössere Änderungen als die Natronsalze.

Die im vorhergehenden besprochenen Untersuchungsmethoden stimmen somit in den zwei Punkten überein, dass 1. durch den Zusatz von Kalium-, resp. Natriumsalzen zu konzentrierten Kali-, resp. Natronlösungen die Konzentration der Hydroxylionen im allgemeinen vermehrt wird, und dass 2. die durch Kaliumsalze verursachten Änderungen genannter Konzentration grösser als die durch Natriumsalze bewirkten sind. Eine auch nur relative Berechnung dieser Konzentrationen lässt sich aber bei so konzentrierten Lösungen, wo die gewöhnlichen Formeln ihre Gültigkeit verlieren, nicht ausführen, und die Frage nach der gegenseitigen Abhängigkeit zwischen der Razemisierungsgeschwindigkeit und der Konzentration der Hydroxylionen lässt sich in dieser Weise nicht lösen.

Dagegen lässt sich aus dem Verhalten der Weinsäure unter verschiedenen Umständen eine wahrscheinliche Deutung der Razemisierungsbeschleunigung durch Alkalien ableiten.

Schon Th. Thomsen[1]) fand, dass Lösungen von Natriumtartrat durch Zusatz von Natronlauge ihre Drehung verminderten, und dass durch weitern Zusatz die Drehung durch Null hindurch in Linksdrehung überging. Er sprach die Vermutung aus, dass diese Drehungsänderung auf der Bildung komplexer Verbindungen beruht, eine Vermutung, die an sich sehr wahrscheinlich ist, wenn man bedenkt, dass die Drehung

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **35**, **145**.

des Natriumtartrats sonst innerhalb weiter Grenzen nur sehr wenig mit den Umständen schwankt. Dass diese Drehungsverminderung der Razemisierungsgeschwindigkeit vollständig parallel geht, erhellt aus der folgenden Tabelle, die meinen vorläufigen Versuchen entnommen ist. Sie enthält: 1. die Normalität des überschüssigen Natrons (diejenige des Natriumtartrats war überall gleich 2); 2. die Drehungswinkel der Lösungen im 1 dcm Rohre; 3. die Differenzen der Drehungswinkel gegen denjenigen der neutralen Lösung; und 4. die durch sechsstündiges Erhitzen auf 120° erzielte Razemisierung in Prozenten der ursprünglichen Menge ausgedrückt.

OH'	α_D^{20}	Diff.	Razemisierung %
0·0	+ 5·74	—	0·0
0·1	5·74	0·00	1·6
0·5	5·57	0·17	9·6
0·8	5·41	0·23	17·4
1·4	5·11	0·63	36·2
2·4	4·55	1·19	64·0
4·0	3·15	2·59	88·2
8·0	— 0·36	6·10	100

Ebenso interessant sind in diesem Zusammenhang die Untersuchungen von ter Braake[1]) über die metallsubstituierten Weinsäureester. Genannter Forscher fand, dass die Drehung des Diäthyltartrats durch Substitution von ein oder zwei der alkoholischen Hydroxylwasserstoffatome durch Kalium oder Natrium sehr starke Änderungen erfährt, indem der ursprünglich schwach rechtsdrehende Ester[2]) ($[\alpha]_D^{18} = + 7·2$) hierdurch stark linksdrehend wird. Die Werte sind:

$[\alpha]_D^{18}$ für Mononatriumdiäthyltartrat von — 22·1° bis — 35·4°
„ „ Dinatrium „ „ „ — 43·3° „ — 44·4°
„ „ Monokalium „ „ „ — 20·7° „ — 33·5°
„ „ Dikalium „ „ „ — 25·2° „ — 26·6°

alles in absolut alkoholischer Lösung.

Gleichzeitig autorazemisieren sich die alkoholischen Lösungen, und zwar ziemlich schnell, nämlich in 27 Tagen auf 27—49% der ursprünglich vorhandenen Mengen.

Die Analogie dieser Erscheinungen mit den oben beschriebenen ist unverkennbar, und es liegt hiernach sehr nahe, auch für die Alkalikatalyse in den wässerigen Lösungen die Bildung von alkoholatähnlichen Verbindungen als wesentliche Vorbedingung anzunehmen. Wegen der

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**, 155.
[2]) Diese Zeitschr. **41**, 176 (1892).

grossen Bedeutung der Frage habe ich die Untersuchungen in dieser Richtung etwas weitergeführt, um möglicherweise sichere Schlüsse über das Vorhandensein solcher Verbindungen in den alkalischen Weinsäure-(und Mandelsäure-)lösungen ziehen zu können.

I. Drehungsmessungen.

Um das Gebiet überblicken zu können, wurden zunächst einige Dispersionsbestimmungen bei 15 oder 17° ausgeführt. Die Technik war dabei die in meinen frühern Arbeiten[1]) benutzte. Die Resultate finden sich in den folgenden Tabellen vereinigt, wo c_1 die Normalität der Weinsäure (resp. Mandelsäure), c_2 die Normalität des überschüssigen Natrons, resp. Kalis bedeutet.

A. Weinsäure.

Spezifische Drehungen.

Kali. $T = 17^0$.

c_1	c_2	r	g	gr	hb	db
2	—	22·77	28·34	35·02	47·36	50·85
„	4	18·43	23·66	28·77	38·30	41·02
„	6	15·49	19·79	24·38	32·26	34·43

Natron. $T = 15^0$.

c_1	c_2	r	g	gr	hb	db
2	—	20·15	25·04	30·60	41·38	44·33
„	2	16·45	20·52	24·94	33·42	35·55
„	4	11·24	13·96	16·87	22·40	23·18
„	6	4·97	5·93	6·33	7·92	7·49
1·33	4	12·08	15·26	18·31	23·95	25·38
0·67	—	20·96	25·65	30·46	42·18	43·35
„	2	18·08	22·27	27·05	36·68	39·02
„	4	13·66	17·30	20·82	26·80	27·84

Dispersionskoeffizienten.

Natron.

c_1	c_2	$r:g$	$gr:g$	$hb:g$	$db:g$
2	—	0·80	1·22	1·65	1·77
„	2	0·80	1·22	1·63	1·73
„	4	0·81	1·21	1·60	1·66
„	6	0·84	1·07	1·34	1·26
1·33	4	0·79	1·20	1·57	1·66
0·67	—	0·82	1·19	1·64	1·69
„	2	0·81	1·21	1·65	1·75
„	4	0·79	1·20	1·55	1·61

[1]) Diese Zeitschr. **41**, 161 (1902); **45**, 331 (1903).

Kali.

c_1	c_2	$r:g$	$gr:g$	$hb:g$	$db:g$
2	—	0·80	1·24	1·67	1·79
„	4	0·78	1·22	1·62	1·73
„	6	0·78	1·23	1·63	1·74

B. Mandelsäure.

Natron. $T = 17^\circ$.

Spezifische Drehungen.

c_1	c_2	r	g	gr	hb	db
1·32	—	93·6	121·0	152·7	217·8	239·4
„	1·32	94·8	122·3	155·2	220·1	241·5
0·88	—	91·6	118·2	148·9	211·8	234·5
„	1·32	93·4	120·8	152·1	215·4	238·3
0·44	—	90·6	116·4	146·8	208·6	232·0
„	1·32	91·3	117·9	148·0	209·8	233·4

Dispersionskoeffizienten.

c_1	c_2	$r:g$	$gr:g$	$hb:g$	$db:g$
1·32	—	0·77	1·26	1·80	1·98
„	1·32	0·78	1·27	1·80	1·98
0·88	—	0·78	1·26	1·79	1·98
„	1·32	0·77	1·26	1·78	1·97
0·44	—	0·78	1·26	1·79	1·99
„	1·32	0·77	1·26	1·78	1·98

Die Änderungen der spezifischen Drehungen sind bei der Mandelsäure zwar ganz eindeutig und regelmässig, aber so klein, dass sich daraus fast nichts ableiten lässt; die Dispersion ändert sich überhaupt nicht.

Anders dagegen im Falle der Weinsäure. Hier sind die Änderungen sowohl der Drehung als der Dispersion so gross und regelmässig, dass bestimmte Schlüsse daraus gezogen werden können.

Im allgemeinen zeigt sich, dass diese Änderungen beim Zusatz von Natron weit grösser als beim Zusatz von Kali sind. Im letztern Falle bleibt die Dispersion völlig unverändert, und die Drehung fällt z. B. beim Zusatz von 6 Äquiv. Kali auf ca. zwei Drittel, während sie beim äquivalenten Natronzusatz auf ein Drittel bis ein Sechstel zurückgeht. Es kann dies natürlich darauf beruhen, dass die Drehungen der gebildeten Kaliumverbindungen (Alkoholate) weniger von denjenigen des Kaliumtartrats abweichen, als es bei den entsprechenden Natriumverbindungen der Fall ist; es lässt sich jedoch auch als ein Zeichen dafür auffassen, dass in den natronhaltigen Lösungen eine stärkere Alkoholatbildung als in den kalihaltigen stattfindet.

Die Zahlen zeigen zugleich, dass die Dispersion der natronhaltigen Lösungen mit abnehmender Drehung immer kleiner wird, so dass sie schliesslich in anomale Dispersion übergeht. Es bedeutet dies nicht mit Notwendigkeit, dass auch das Alkoholat anomale Dispersion besitzt. Wie z. B. Nasini und Gennari[1]) gezeigt haben, können sehr wohl zwei normal dispergierende Stoffe mit entgegengesetzten Drehungsrichtungen zusammen anomale Dispersion geben.

Weiter zeigen die Tabellen, dass vier und namentlich sechs Äquivalente Natron relativ weit stärkere Änderungen der Drehung und Dispersion hervorrufen, als die erst zugesetzten zwei Äquivalente. Es stimmt dies vorzüglich mit dem früher gefundenen starken Ansteigen der Razemisierungsgeschwindigkeit bei steigendem Natronzusatz überein (vgl. auch die Tabelle S. 735).

Da jedoch diese Schlüsse nur für gewöhnliche Temperatur gelten, während die Geschwindigkeitsmessungen bei weit höhern Temperaturen ausgeführt worden sind, habe ich es für nötig erachtet, auch die Drehungen bei diesen Temperaturen, also 100 und 120°, zu ermitteln, wobei es jedoch nicht mehr nötig war, die Dispersion mit zu berücksichtigen.

Es wurden deshalb die Drehungen für Natriumlicht und die Dichten bei ca. 20, 40, 60, 80 und 100° ermittelt, daraus die weiter unten aufgeführten Temperaturgleichungen berechnet und mit ihrer Hilfe die spezifischen Drehungen bei 120° extrapoliert.

Es bedeuten: a_1 die Normalität der Weinsäure und b die Normalität des Natron- (resp. Kali-)überschusses. Die Dichten sind bei den genauen Temperaturen 20, 40 usw. bestimmt und mit Hilfe der unten aufgeführten Temperaturgleichungen auf die Drehungstemperaturen interpoliert worden.

Versuche mit Natron.

I. $a = 2$ $b = 0$

T	$d^{T/4}$	α_D	$[\alpha]_D$
14·0	1·128	5·78	25·06
35·6	1·118	5·82	25·46
56·6	1·106	5·83	25·78
77·6	1·093	5·76	25·78
98·0	1·079	5·66	25·66

II. $a = 2$ $b = 2$

T	$d^{T/4}$	α_D	$[\alpha]_D$
15·6	1·200	4·74	20·57
36.6	1·190	4·83	21·14
55·4	1·179	4·86	21·47
78·0	1·164	4·84	21·66
97·0	1·150	4·75	21·51

[1]) Diese Zeitschr. **19**, 121 (1896).

III.

$a = 2 \quad b = 4$

T	$d^{T}/_{4}$	α_D	$[\alpha]_D$
15·8	1·261	3·23	14·02
38·4	1·249	3·33	14·59
58·0	1·237	3·42	15·13
78·5	1·224	3·48	15·56
97·9	1·211	3·49	15·78

IV.

$a = 2 \quad b = 6$

T	$d^{T}/_{4}$	α_D	$[\alpha]_D$
14·5	1·321	1·36	5·90
37·0	1·308	1·59	6·97
57·9	1·295	1·76	7·79
77·7	1·283	1·96	8·75
97·5	1·269	2·16	9·75

V.

$a = 1·33 \quad b = 4$

T	$d^{T}/_{4}$	α_D	$[\alpha]_D$
16·0	1·227	2·35	15·30
39·5	1·213	2·43	16·00
60·3	1·200	2·50	16·65
80·7	1·187	2·52	16·96
99·0	1·175	2·50	16·99

VI.

$a = 0·67 \quad b = 0$

T	$d^{T}/_{4}$	α_D	$[\alpha]_D$
15·1	1·044	1·97	25·65
37·9	1·035	2·02	26·53
57·3	1·026	2·02	26·76
78·0	1·016	1·99	26·62
98·0	1·005	1·94	26·24

VII.

$a = 0·67 \quad b = 2$

T	$d^{T}/_{4}$	α_D	$[\alpha]_D$
15·5	1·121	1·72	22·29
42·5	1·107	1·75	23·07
62·5	1·095	1·80	23·99
81·7	1·081	1·76	23·76
98·5	1·068	1·69	23·10

VIII.

$a = 0·67 \quad b = 4$

T	$d^{T}/_{4}$	α_D	$[\alpha]_D$
15·1	1·191	1·33	17·30
36·9	1·179	1·46	19·19
58·1	1·166	1·50	19·93
78·5	1·152	1·49	20·04
98·3	1·139	1·43	19·45

Temperaturgleichungen für die Dichten:

I.	$d^{T}/_{4}$ = 1·125	— 0·00046	$(T-20)$	— 0·0000016 $(T-20)^2$
II.	„ = 1·198	— 0·00049	„	— 0·0000017 „
III.	„ = 1·259	— 0·00055	„	— 0·0000010 „
IV.	„ = 1·318	— 0·00058	„	— 0·0000006 „
V.	„ = 1·225	— 0·00059	„	— 0·0000005 „
VI.	„ = 1·042	— 0·00037	„	— 0·0000012 „
VII.	„ = 1·119	— 0·00048	„	— 0·0000022 „
VIII.	„ = 1·188	— 0·00056	„	— 0·0000009 „

Temperaturgleichungen für die spezifischen Drehungen:

		Maximum bei	$[\alpha]_D^{120}$
I.	$[\alpha]_D$ = 25·78 + 0·0058 $(T-60)$ — 0·00024 $(T-60)^2$	72·3°	25·28
II.	„ = 21·52 + 0·0100 „ — 0·00027 „	78·5	21·15
III.	„ = 15·17 + 0·0214 „ — 0·00012 „	146·3	16·00
VI.	„ = 7·89 + 0·0470 „ + 0·00007 „	—	10·97
V.	„ = 16·64 + 0·0190 „ — 0·00026 „	96·5	16·84

		Maximum bei	$[\alpha]_D^{120}$
VI.	$[\alpha]_D = 26{\cdot}78 + 0{\cdot}0039\,(T-60) - 0{\cdot}00047\,(T-60)^2$	64·1	25·31
VII.	„ $= 23{\cdot}98 + 0{\cdot}0054$ „ $- 0{\cdot}00073$ „	63·7	21·66
VIII.	„ $= 19{\cdot}97 + 0{\cdot}0201$ „ $- 0{\cdot}00088$ „	71·4	18·01

Die folgende Tabelle enthält: 1. die Nummern der Lösungen; 2. die durch Extrapolation berechneten spezifischen Drehungen für 120°; 3. die Differenzen dieser spezifischen Drehungen gegen diejenige der Lösung I; 4. die Quotienten aus diesen Differenzen und derjenigen der Lösung I und II, welch letztere gleich 0·100 gesetzt wird, um den Vergleich mit den in 5. befindlichen Razemisierungsgeschwindigkeitskonstanten k_1 zu ermöglichen.

Nr.	$[\alpha]_D^{120}$	Diff.	Quot.	k_1
I.	25·28	—	—	—
II.	21·15	4·13	0·100	0·100
III.	16·00	9·28	0·225	0·263
IV.	10·97	14·31	0·346	0·377
V.	16·84	8·44	0·204	0·225
VII.	21·66	3·63	0·088	0·063
VIII.	18·01	7·27	0·176	0·198

Eine bessere Übereinstimmung als die zwischen den beiden letzten Spalten vorhandene lässt sich nicht erwarten. Schon aus dem Grunde, dass es gar nicht wahrscheinlich ist, dass die spezifische Drehung des Alkoholats in demselben Grade von der Konzentration unabhängig ist, wie diejenige des Natriumtartrats. Die je nach der ursprünglichen Konzentration des Tartrats verschiedene Änderungen der Drehungsmaxima durch Zusatz von Natron deuten vielmehr darauf hin, dass die genannte Drehung stark mit der Konzentration variiert.

Jedenfalls liefert aber die vorhandene Übereinstimmung eine schwerwiegende Stütze für die Annahme, dass die Razemisierung in der alkalischen Lösung in erster Linie mit der Alkoholatbildung verknüpft ist.

Versuche mit Kali.

I.

$a = 2 \quad b = 0$

T	$d^{T}/_{4}$	α_D	$[\alpha]_D$
17·4	1·138	6·66	28·34
39·0	1·128	6·64	28·51
58·5	1·118	6·55	28·37
77·5	1·106	6·44	28·20
97·0	1·091	6·32	28·05

II.

$a = 2 \quad b = 4$

T	$d^{T}/_{4}$	α_D	$[\alpha]_D$
16·8	1·300	5·56	23·66
38·0	1·289	5·59	23·99
59·3	1·277	5·63	24·39
77·1	1·267	5·60	24·45
97·0	1·255	5·47	24·11

III.

$a = 2$ $b = 6$

T	$d_{T/4}$	α_D	$[\alpha]_D$
17·2	1·366	4·65	19·79
39·6	1·353	4·77	20·49
59·1	1·343	4·88	21·12
78·4	1·331	4·93	21·53
96·7	1·319	4·87	21·46

Temperaturgleichungen für die Dichten:

I. $d^{T/4} = 1·137 - 0·00040\,(T-20) - 0·0000027\,(T-20)^2$
II. „ $= 1·298 - 0·00048$ „ $- 0·0000009$ „
III. „ $= 1·364 - 0·00051$ „ $- 0·0000012$ „

Temperaturgleichungen für die spezifischen Drehungen:

		Maxima	$[\alpha]_D^{120}$
I.	$[\alpha]_D = 28·44 - 0·0054\,(T-60) - 0·00020\,(T-60)^2$	46·5	27·40
II.	„ $= 24·38 + 0·0058$ „ $- 0·00030$ „	69·7	23·65
III.	„ $= 21·23 + 0·0211$ „ $- 0·00040$ „	86·4	21·05

Die Änderungen der Drehung mit der Temperatur sind, ebenso wie diejenigen der Dispersion, weit kleiner als bei den natronhaltigen Lösungen. Hier wie da treten überall Drehungsmaxima bei bestimmten Temperaturen auf.

Die folgende Tabelle entspricht völlig derjenigen auf S. 740.

Nr.	$[\alpha]_D^{120}$	Diff.	Quot.	k_1
I.	27·40	—	—	—
II.	23·65	3·75	0·172	0·172
III.	21·05	6·35	0·291	0·338

Auch hier zeigen die beiden letzten Spalten eine so gute Übereinstimmung (0·291 und 0·338), wie es zu erwarten steht.

II. Dichtebestimmungen.

Die Alkoholatbildung lässt sich, im Falle der Weinsäure, wie folgt formulieren:

$$\begin{array}{l} COO'^{-} \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COO'^{-} \end{array} + NaOH \rightleftarrows \begin{array}{l} COO'^{-} \\ | \\ CHONa \\ | \\ CHOH \\ | \\ COO'^{-} \end{array} + H_2O$$

Wenn nun einerseits eine Lösung von Natriumtartrat und eine Natronlösung, anderseits eine reine, ungespaltene Alkoholatlösung und

Wasser vorlag, dann könnte man durch eine geeignete Aviditätsmessung ermitteln, wieviel von dieser Alkoholatmenge durch Vermischen mit Wasser gespalten wurde. Nun lässt sich zwar eine reine Alkoholatlösung zurzeit nicht darstellen; nimmt man jedoch eine stark konzentrierte, alkalische Lösung von Natriumtartrat, welche, nach den obigen Ausführungen, eine gewisse Menge Alkoholat enthalten wird, als Basis, so lässt sich in dieser Weise ermitteln, wieviel von der hier anwesenden Alkoholatmenge durch Vermischen mit Wasser gespalten wird, und sodann eine relative Alkoholatbestimmung durchführen. Zu diesem Zwecke habe ich so genau als möglich die Dichten solcher Lösungen bei 20° gemessen. Die Bestimmungen wurden mit einem Ostwaldschen Pyknometer von ca. 20 ccm Inhalt ausgeführt. Die Lösungen der weinsauren Salze waren 3-norm., diejenigen der Alkalien 12-norm.

Um das Prinzip der Berechnung zu zeigen, führe ich nachfolgend eine solche Messungsreihe in extenso auf.

Es wurde gemessen:

1. die Dichte der reinen Lösungen;
2. die Dichte der gemischten Lösungen;
3. die Dichte der mit dem in der Kalilösung vorhandenen Wassermenge versetzten Tartratlösung;
4. die Dichte der mit dem in der Tartratlösung vorhandenen Wassermenge versetzten Kalilösung.

Die gemessenen Dichten sind:

	Kaliumtartrat, 3-norm.		1·20249	1
	Kalilauge, 12-norm.		1·45135	1
20·0010 ccm	Kaliumtartrat	+ 9·9945 ccm Kali	1·29703	2
20·0010 ccm	Kaliumtartrat	+ 7·1146 ccm Wasser	1·15174	3
9·9945 ccm	Kali	+ 17·3464 ccm Wasser	1·19065	4

20·0010 ccm	Kaliumtartrat wiegt	24·0510 g
9·9945 ccm	Kali wiegt	14·5055 g
29·9955 ccm	Summa	38·5565 g,

die mit der gemessenen Dichte der Mischung 29·7268 ccm einnehmen.

Es hat somit eine Kontraktion von 0·2687 ccm stattgefunden.

20·0010 ccm	Kaliumtartrat wiegt	24·0510 g
7·1146 ccm	Wasser wiegt	7·1043 g
27·1156 ccm	Summa	31·1553 g,

die mit der gemessenen Dichte der Mischung 27·0506 ccm einnehmen.

Es hat somit eine Kontraktion von 0·0650 ccm stattgefunden.

9·9945 ccm	Kali wiegt	14·5055 g
17·3464 ccm	Wasser wiegt	17·3212 g
27·3409 ccm	Summa	31·8267 g,

die mit der gemessenen Dichte der Mischung 26·7305 ccm einnehmen.

Es hat somit eine Kontraktion von 0·6104 ccm stattgefunden. Die Volumenänderungen sind hiernach:

Kaliumtartrat + Wasser	— 0·0650 ccm
Kali + Wasser	— 0·6104 ccm
Summa	— 0·6754 ccm
Kaliumtartrat + Kali	— 0·2687 ccm
	+ 0·4067 ccm

Kaliumtartrat und Kali geben somit durch Vermischen eine Dilatation von 0·4067 ccm.

Um die Bedeutung des Ergebnisses zu kontrollieren, habe ich ganz entsprechende Versuche mit Kaliumsuccinat anstatt -tartrat durchgeführt. Ich führe nur die gefundenen Volumenänderungen an:

Kaliumsuccinat + Wasser	— 0·0516 ccm
Kali + Wasser	— 0·5989 ccm
Summa	— 0·6505 ccm
Kaliumsuccinat + Kali	— 0·2831 ccm
	+ 0·3674 ccm

Kaliumsuccinat und Kali geben somit eine Dilatation von 0·3674 ccm (anstatt 0·4067 ccm beim Tartrat). Die Differenz ist nicht gross genug, um weitere Schlüsse zuzulassen.

Um nachzusehen, ob die gefundene Dilatation nur von der Anwesenheit der Hydroxylionen bedingt wird, habe ich analoge Versuche mit einer 12-norm. Kaliumnitritlösung anstatt Kali durchgeführt. Die beobachteten Volumenänderungen sind:

Kaliumtartrat + Wasser	— 0·0497 ccm
Kaliumnitrat + Wasser	— 0·3101 ccm
Summa	— 0·3598 ccm
Kaliumtartrat + Kaliumnitrit	— 0·0605 ccm
	+ 0·2993 ccm
Kaliumsuccinat + Wasser	— 0·0416 ccm
Kaliumnitrit + Wasser	— 0·2942 ccm
Summa	— 0·3358 ccm
Kaliumsuccinat + Kaliumnitrit	— 0·0852 ccm
	+ 0·2506 ccm

Die Dilatationen sind also hier etwas kleiner als in den alkalischen Lösungen. Der Unterschied der Differenzen:

$$0{\cdot}4067 - 0{\cdot}3674 = 0{\cdot}0393$$
$$0{\cdot}2993 - 0{\cdot}2506 = 0{\cdot}0487$$

ist jedoch allzu klein, um als Grundlage für etwaige Schlüsse dienen zu können.

Endlich habe ich zwei Versuchsreihen mit Natriumtartrat, resp. -succinat und Natron durchgeführt, weil hier, nach den Drehungsmes-

sungen zu urteilen, die Unterschiede grösser sein müssten. Der Vergleich mit einer neutralen Natriumsalzlösung musste wegen des Mangels eines genügend löslichen Salzes unterbleiben. Die gefundenen Volumenänderungen sind:

Natriumtartrat + Wasser	— 0·0828 ccm
Natron + Wasser	— 0·7419 ccm
Summa	— 0·8247 ccm
Natriumtartrat + Natron	— 0·3309 ccm
	+ 0·4938 ccm
Natriumsuccinat + Wasser	— 0·0609 ccm
Natron + Wasser	— 0·7419 ccm
Summa	— 0·8028 ccm
Natriumsuccinat + Natron	— 0·3675 ccm
	+ 0·4353 ccm

Die Dilatationen sind hier etwas grösser als bei den entsprechenden kalihaltigen Lösungen. Auch die Differenz (0·4983 — 0·4353 = 0·0585) ist etwas grösser als bei den kalihaltigen Lösungen (0·0393), ohne dass jedoch etwas sicheres hieraus geschlossen werden kann.

Es lag daher kein Grund vor, diese Versuche weiter fortzusetzen.

Darstellung des Alkoholats.

Übergiesst man kristallisiertes Natriumtartrat mit seinem gleichen Gewichte von heisser starker Natronlauge (1 : 2), so wird durch kräftiges Schütteln die grösste Menge des Salzes aufgelöst. Lässt man bis zum nächsten Tage stehen, ist das Ganze zu einer weissen, schwammigen Masse erstarrt, welche viel mehr Raum einnimmt, als die ursprüngliche Mischung von Salz und Lauge. Diese schwammige Masse ist sehr zerfliesslich, wobei sowohl Natriumcarbonat als Natriumtartrat gebildet werden. In gleicher Weise wird sie von kleinen Mengen Wasser oder Alkohol zersetzt, während sie in Äther, Benzol und Aceton völlig unlöslich ist.

Nimmt man bei der Darstellung etwas mehr Natronlauge, so nimmt das wieder Ausgeschiedene eine feinfaserige und bei noch mehr Natronlauge eine feinkristallinische Struktur an.

Erhitzt man die oben beschriebene, schwammige Masse schnell auf ca. 60°, so schmilzt sie zuerst zu einer ziemlich klaren Flüssigkeit, die aber nach einigen Sekunden plötzlich erstarrt. Nach erfolgter Abkühlung lässt sich dies nicht gleich wiederholen; die Masse bleibt beim Erhitzen völlig unverändert. Erst nach eintägigem Stehen ist der ursprüngliche Zustand wieder eingetreten, und der Versuch lässt sich in allen Einzelheiten genau wiederholen.

Durch thermometrische Messungen habe ich diese Umwandlungstemperatur auf 51·5° festgestellt. Nachstehend folgt eine der Versuchsreihen. Es wurde eine Ablesung alle fünf Minuten gemacht. Die Tabelle enthält: 1. die Temperaturen T_1 des äussern Wasserbades; 2. die Mitteltemperaturen davon; 3. die Temperaturen T_2 des Stoffes; 4. die Mitteltemperaturen davon; 5. die Differenzen der beiden Reihen von Mitteltemperaturen; 6. die Temperatursteigerung $\varDelta T_2$ des Stoffes pro fünf Minuten (aus Spalte 3 abgeleitet) und 7. die Quotienten aus den $\varDelta T_2$ und den Differenzen der Mitteltemperaturen.

T_1	Mittel von T_1	T_2	Mittel von T_2	Differenz der Mitteltemperaturen	$\varDelta T_2$	$\varDelta T_2$: Diff.	
46·5	47·0	19·8	22·95	24·05	6·3	0·262	
47·5	48·55	26·1	28·90	19·65	5·6	0·285	
49·6	50·95	31·7	32·25	18·70	5·1	0·273	
52·3	53·4	36·8	38·9	14·50	4·2	0·290	0·279
54·5	55·65	41·0	43·0	12·65	4·0	0·316	
56·8	57·9	45·0	46·55	11·35	3·1	0·273	
59·0	60·0	48·1	49·45	10·55	2·7	0·256	
61·0	61·95	50·8	51·45	10·50	1·3	0·124	
62·9	63·55	52·1	53·80	9·75	3·4	0·349	
64·2	64·95	55·5	56·85	8·10	2·7	0·333	0·344
65·7	66·25	58·2	59·4	6·85	2·4	0·350	
66·8		60·6					

Bei 51·5° wurde die bisher ziemlich dünnflüssige Masse plötzlich fest, und das Thermometer blieb ca. zwei Minuten lang konstant. Durch langsame Abkühlung wurde keine Umwandlung beobachtet. In sämtlichen Versuchsreihen wurde, wie auch in der oben aufgeführten, immer ein grösserer Wert der Grösse $\varDelta T_2$: Diff. oberhalb als unterhalb der Umwandlungstemperatur gefunden, was ja auf einen bedeutenden Unterschied in den spezifischen Wärmen der beiden Systeme hindeutet.

Wendet man bei diesen Versuchen eine noch stärkere Natronlauge (1:1) an, so erhält man ganz andere Resultate. Bei einer passenden Menge Natronlauge (ungefähr das gleiche Gewicht wie vom Natriumtartrat) erstarrt das Ganze zu einer halbdurchscheinenden, ziemlich harten, geleeartigen Masse, die von noch härtern, unregelmässigen Wänden durchzogen ist. Durch schnelles Erhitzen auf 70° findet keine sichtbare Änderung statt, so dass hier anscheinend eine neue Verbindung vorliegt. Bei Verwendung von noch mehr Natronlauge 1:1 bildet sich ganz dieselbe Masse, und die überschüssige Lauge sammelt sich oben als eine völlig klare Schicht, welche stark linksdrehend und anomal dispergierend ist[1]).

[1]) Dasselbe gilt auch für die mit der oben beschriebenen Verbindung gesättigten Natronlauge.

Durch Erhitzen auf ca. 90° scheint auch diese Verbindung eine Umwandlung zu erleiden, indem sich dann in der bisher völlig amorphen Masse ziemlich plötzlich Kristallisationszentren zeigen, welche in einer anscheinend kristallinischen Masse eingelagert sind, vollständig wie es bei den oben beschriebenen Versuchen mehrmals eintraf. Es ist mir jedoch nicht gelungen, für diese Umwandlung einen Umwandlungspunkt thermometrisch festzustellen.

Es ist mir noch nicht geglückt, die hier besprochenen Verbindungen in reinem Zustande darzustellen. Trotzdem zeigen die jetzt zu beschreibenden analytischen Versuche, wie mir scheint, mit ziemlicher Sicherheit, dass es sich tatsächlich um eine Alkoholatbildung handelt. Die Versuche sind nur mit den zuerst beschriebenen Präparaten (Umwandlungstemperatur 51·5°) durchgeführt worden, weil die mit Natronlauge 1:1 gewonnenen Präparate allzu unrein waren, um analysiert werden zu können.

Die Präparate wurden mehrere Tage mit der Mutterlauge stehengelassen, um dem Gleichgewicht möglichst nahe zu kommen, dann stark abgesogen und analysiert. Ein geeignetes Waschmittel konnte nicht gefunden werden. In einigen Fällen wurde ein Teil der Präparate zwischen gehärteten Filtern schnell und kräftig gepresst und danach analysiert[1]). Gleichzeitig wurde immer die Mutterlauge analysiert.

Die folgende Tabelle enthält die Analysenresultate. Sie enthält in den ersten drei Spalten die Zusammensetzung der ursprünglichen Mischung, nämlich in 1. die Menge von kristallisiertem Natriumtartrat, in 2. die Zusammensetzung der Natronlauge und in 3. ihr Gewicht. Die vier nächsten Spalten enthalten die Zusammensetzung der Mutterlauge, wobei zu bemerken ist, dass das Natriumtartrat hier als wasserfreies Salz in Rechnung geführt ist. Die Spalten 8 bis 11 geben in gleicher Weise die Zusammensetzung der ausgeschiedenen Verbindung an. Spalte 12 enthält die nötigen Bemerkungen über das Präparat, und Spalte 13 gibt endlich die Wassermengen an, welche unter der Annahme, dass die gebildete Verbindung Mononatrium-Natriumtartrat ist, auf ein Mol derselben berechnet werden.

Bei der benutzten, indirekten Analysenmethode darf man keine allzugrosse Genauigkeit erwarten, und die berechneten Wassermengen (letzte Spalte) schwanken demgemäss auch ziemlich stark. Dass eine Natriumverbindung gebildet worden ist, lässt sich jedoch garnicht bezweifeln; wie die Spalten 7 und 11 zeigen, sind nämlich die Verhältnisse zwischen

---

[1]) Die so behandelten Präparate waren anscheinend völlig luftbeständig.

Natron und Wasser überall bedeutend kleiner in der Mutterlauge als in der ausgeschiedenen Verbindung. Letztere hat somit bei ihrer Bildung Natron verbraucht. Für eine Dinatriumverbindung ist keine Möglichkeit, denn die gepressten Präparate enthalten nicht die dazu notwendige Natronmenge. Die ausgeschiedene Verbindung muss somit das Mononatrium-Natriumtartrat sein, und sein Wassergehalt lässt sich auf 4—5 Mole schätzen.

Wenn die zuletzt beschriebenen Versuche für genügend beweiskräftig angesehen werden können, so ist die Alkoholatbildung in den alkalischen Weinsäurelösungen als eine Tatsache anzusehen. Von diesem Standpunkte aus deuten die Drehungsmessungen darauf hin, dass die Razemisierungsgeschwindigkeit dieser Alkoholatbildung parallel geht, und die Analogie mit den Versuchen **ter Braakes** führt dann weiter zu der Schlussfolgerung, dass diese beiden Erscheinungen ursächlich zusammenhängen, so dass die Razemisierungsgeschwindigkeit als ein wahres Mass für die in jedem einzelnen Fall anwesende Alkoholatmenge aufgefasst werden darf.

Diese Auffassung erfährt durch das Verhalten der kalihaltigen Lösungen eine wesentliche Stütze. Erstens sind die Drehungen der Kalilösungen durch Zusatz von Kali weit geringern Änderungen unterworfen, als es bei den entsprechenden Natronlösungen der Fall ist; zweitens ist es mir nicht gelungen, eine der oben beschriebenen Natriumverbindung analoge Kalium-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Mischung			Mutterlauge				Alkoholat				Bemerkungen	Wasser ber.
Na-Tartrat, *aq*	*NaOH, aq*	*NaOH,aq* g	*Na*-Tartrat	*NaOH*	Wasser	*NaOH*/Wasser	*Na*-Tartrat	*NaOH*	Wasser	*NaOH*/Wasser		
23	1 : 2	69	1·456	3·661	8·769	1 : 2·40	1·696	1·014	1·990	1 : 1·96	Fein kristallinisch	53·3
							1·664	0·639	1·275	1 : 2·00	Dasselbe, gepresst	81·5
23	2 : 5	70	1·996	3·066	8·678	2 : 5·66	1·234	0·482	1·077	2 : 4·47	Fein kristallinisch	78·8
							1·623	0·486	1·021	2 : 4·10	Dasselbe, gepresst	85·5
23	2 : 5	100	1·940	3·370	8·560	2 : 5·08	4·756	3·073	6·937	2 : 4·51	Fein kristallinisch	69·9
46	2 : 5	63	0·735	1·137	3·016	2 : 5·18	2·311	1·296	3·122	2 : 4·82	Kristallinisch	88·0
												78·7

verbindung darzustellen, obwohl weit stärkere Kalilaugen verwendet wurden. Diese Tatsachen stimmen aufs beste damit überein, dass auch die Razemisierungsgeschwindigkeiten der kalihaltigen Lösungen weit kleiner sind als diejenigen der entsprechenden natronhaltigen, was ja nach obigem darauf hindeutet, dass die Kaliumdikaliumtartrate in geringerm Masse gebildet werden als die entsprechenden Natriumverbindungen.

Endlich lässt die Alkoholattheorie auch eine mögliche Erklärung der bei der Mandelsäure[1]) beobachteten Anomalien zu. Der Vorgang ist in diesem Falle:

$$\underset{c_1}{\overset{\displaystyle C_6H_5.CHOH}{\underset{COO'}{|}}} + \underset{c_2}{Na^{\cdot}} + \underset{c_3}{OH'} \rightleftarrows \underset{c_4}{\overset{\displaystyle C_6H_5.CHONa}{\underset{COO'}{|}}} + \underset{c_5}{H_2O}$$

mit der Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{c_1 . c_2 . c_3}{c_4 . c_5} = \text{konst.}$$

Nehmen wir nun drei solche Geschwindigkeitsmessungen, wo die Natronüberschüsse überall gleich sind, die Mandelsäuremengen sich aber wie 3 : 2 : 1 verhalten. Die c_1 werden somit zunehmend kleiner, die Wassermengen c_5 aber ein wenig grösser. Diese beiden Änderungen werden eine Abnahme der Alkoholatkonzentration bewirken. Gleichzeitig bewirkt aber die Zunahme der Wassermenge eine Vergrösserung in der Dissociation des Natrons und des mandelsauren Natriums, d. h. sowohl c_2 als c_3 werden grösser. Es lässt sich denken, dass diese Wirkung unter gewissen Umständen die zersetzende Wirkung des Wassers überwinden kann, so dass die Alkoholatkonzentration, anstatt abzunehmen, ein wenig zunimmt.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Sämtliche hier untersuchten katalytischen Razemisierungen verlaufen als Reaktionen erster Ordnung.

2. Die Temperaturkoeffizienten haben die gewöhnliche Grösse.

3. Bei der Razemisierung der Weinsäure entsteht als erstes Produkt ausschliesslich Mesoweinsäure; Traubensäure wird nicht direkt gebildet.

4. Die gegenseitige Umwandlung von Mesoweinsäure und Traubensäure wird durch die Gleichung:

---

[1]) Diese Zeitschr. **56**, 484 (1906).

$$\text{Mesoweinsäure} \rightleftarrows \begin{cases} d\text{-Weinsäure} \\ l\text{-Weinsäure} \end{cases}$$

ausgedrückt, während der ungespaltene Teil der Traubensäure an der Reaktion nicht teilnimmt.

5. Es wird eine analytische Methode für die Bestimmung der drei Weinsäuren ausgearbeitet.

6. Es wird eine neue Methode, die Geschwindigkeitsmessung der Entfärbung von Phenolphtaleïn, für die Untersuchung von stark alkalischen Flüssigkeiten eingeführt.

7. Es wird, namentlich durch Drehungsmessungen, wahrscheinlich gemacht, dass die Alkalikatalyse bei der Razemisierung auf Alkoholatbildung beruht.

8. Die in den natronhaltigen Weinsäurelösungen vorhandene Verbindung, das Mononatrium-Dinatriumtartrat, wird dargestellt und analysiert, und es wird nachgewiesen, dass diese Verbindung bei 51·5° einen Umwandlungspunkt besitzt.

9. Die mit einem grossen Überschuss von Natron versetzten Natriumtartratlösungen haben anomale Rotationsdispersion.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Stoffe mit drei flüssigen Zuständen, einem isotrop- und zwei kristallinisch-flüssigen.

Von

O. Lehmann.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Herr Prof. F. M. Jaeger in Zaandam hatte vor einiger Zeit die Freundlichkeit, mir eine Reihe von Cholesterinverbindungen, bei welchen er fliessend-kristallinische Modifikationen beobachtet hatte, zu näherer Untersuchung zuzusenden. Unter diesen fiel mir sofort das Cholesterylcaprinat auf (fliessend-kristallinisch zwischen 82·2 und 90·6° nach den Bestimmungen von Jaeger), weil die Schmelze beim Abkühlen, nachdem sie sich zunächst in eine fliessend-kristallinische Modifikation ähnlich der des Cholesterylbenzoats umgewandelt hat, häufig nicht direkt erstarrt, sondern vorerst in eine zweite fliessend-kristallinische Modifikation ähnlich der des Cholesteryloleats übergeht, wie ich bereits an anderer Stelle[1]) mitgeteilt habe. Die zuerst auftretende Modifikation I erscheint zwischen gekreuzten Nicols als graue, gesprengelte Masse, d. h. sie setzt sich zusammen aus sehr kleinen Kristallindividuen von sehr schwacher Doppelbrechung. Kommt sie in Strömung, oder bringt man sie in Fluss durch Andrücken des Deckglases mit der Präpariernadel, so wird sie pseudoisotrop, d. h. sie erscheint schwarz, indes durchzogen von einem Netzwerk heller „öliger Streifen". Beginnt an einer Seite des Präparats die Umwandlung, so sieht man die Grenze zwischen der in lebhaften Polarisationsfarben entsprechend ihrer stärkern Doppelbrechung erglänzenden Modifikation II und der Modifikation I in ähnlicher Weise fortschreiten, wie bei der Umwandlung eines Aggregats fester Kristalle z. B. bei Ammoniumnitrat. Beim Erwärmen über die Umwandlungstemperatur zieht sie sich wieder zurück, und durch wiederholtes Steigen- und Fallenlassen der Temperatur kann man sie beliebig oft hin- und hergehen lassen. Durch Drücken auf das Deckglas kann man sich leicht davon überzeugen, dass die Modifikation II ebenfalls

---

[1]) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. **7**, 393 Anmkg. und 578. (1906).

flüssig ist, indes erheblich grössere Zähigkeit besitzt als die Modifikation I.

Herr Jäger, dem ich diese Wahrnehmungen mitteilte, schrieb mir, er habe die Existenz einer zweiten Modifikation nach den mit freiem Auge gemachten Beobachtungen ebenfalls schon vermutet, die Annahme erscheine ihm aber zu gewagt, da sich doch die beiden so nahe verwandten Flüssigkeiten in allen Verhältnissen mischen müssten. Demnach müsste also der exakte Beweis erbracht werden.

Vor allem versuchte ich, den Umwandlungsvorgang bei isolierten Kristallindividuen zu beobachten. Dies gelang nach verschiedenen vergeblichen Versuchen durch Anwendung einer Mischung von etwa gleichen Teilen Anilin und Amylalkohol als Lösungsmittel. Aus der überkühlten Lösung entstehen zunächst die kleinen, meist zu Zwillingen und Drillingen vereinigten fliessenden Kriställchen der Modifikation I, welche ähnliche Form haben, wie isolierte fliessende Kriställchen des Cholesterylbenzoats, und zwischen gekreuzten Nicols wie diese graue Farbe zeigen. Sie verharren bald nach der Bildung in vollkommener Ruhe und zeigen keine Neigung, zusammenzufliessen. Plötzlich sieht man dann von einer Seite her eine ausserordentlich lebhafte Bewegung in die Anhäufung derselben kommen, indem jedes Kriställchen so rasch, dass man nicht folgen kann, höhere Interferenzfarbe annimmt, d. h. sich umwandelt und nun sofort mit benachbarten Kriställchen zu einem grössern Individuum zusammenfliesst. Gewöhnlich macht die Umwandlung Halt an einer Stelle, wo besonders reichlich Anilin vorhanden ist, so dass man dort dauernd (d. h. bis zur Bildung der festen Modifikation) beide Arten von fliessenden Kristallen nebeneinander beobachten kann. Man ist dann auch imstande, ihre Grenze durch Erwärmen oder Abkühlen im einen oder andern Sinne sich verschieben zu lassen.

Wendet man nur Anilin allein an, so erhält man wohl einzelne Individuen der Modifikation I, nicht aber solche von II, da diese so massenhaft auftreten, dass sie sich sogleich zu grössern Komplexen vereinigen. Nimmt man umgekehrt Amylalkohol allein, so erhält man entweder überhaupt nur die Modifikation II, oder die Modifikation I wandelt sich sofort nach der Entstehung in diese um, so dass man nichts beobachten kann. Gleiches gilt bei Verwendung von Olivenöl, Petroleum, Schmieröl, Copaivabalsam, Butylalkohol usw. als Lösungsmittel. Die Kristalle der Modifikation II sind optisch einachsige, manchmal ziemlich lange Nadeln mit gewellter oder knorriger Oberfläche, ähnlich denjenigen von Paraazoxybenzoesäureäthylester. Sie lassen sich schon in gewöhn-

lichem Licht sehr schön beobachten, wenn man der Lösung einen Farbstoff, z. B. Fuchsin oder Modebraun, zusetzt, so dass sie weiss auf entsprechend gefärbtem Hintergrund erscheinen. Auch die Zwillingsbildungen sind ähnlich wie bei der genannten Substanz. Senkrecht stehende Nadeln erscheinen als runde Scheibchen mit dunklem Kern in der Mitte (ähnlich den Kristalltropfen in I. Hauptlage) und zeigen zwischen gekreuzten Nicols ein schwarzes Kreuz. Im polarisierten Licht erscheinen die Nadeln mit relativ dunkeln Konturen, wenn ihre Längsrichtung der kurzen Nicoldiagonale parallel ist, mit blassen, kaum sichtbaren, wenn sie senkrecht dazu steht.

Eine auffällige Erscheinung ist zu beobachten, wenn man Petroleum als Lösungmittel wählt (nicht bei Benutzung von Amylalkohol, Copaivabalsam usw.). Die wachsenden festen Kristalle erscheinen zwischen gekreuzten Nicols von einem dunkeln Hof umgeben, in welchem eine ausserordentlich lebhafte Bewegung herrscht (Fig. 1), insofern alle fliessenden Kristalle, welche dieser Hof beim Fortwachsen erreicht, mit grosser Kraft in denselben hineingerissen und der wachsenden Kristalloberfläche zugeführt werden. Die Ursache erkennt man leicht bei Beobachtung in gewöhnlichem Licht, namentlich bei Anwendung von Dunkelfeldbeleuchtung. Es handelt sich um einen Fall von „Kontaktbewegung", indem sich die stärker konzentrierte Lösung ausserhalb des Hofes, da wo sie infolge einer Strömung die Kristalloberfläche erreicht, sich kräftig auf dieser ausbreitet, d. h. gegen die feste Modifikation eine geringere Oberflächenspannung besitzt als die minder konzentrierte Lösung[1]).

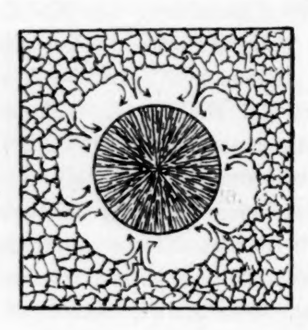


Fig. 1.

Auch ohne Zusatz eines Lösungsmittels kann man vereinzelte Sphärokristalle der fliessend-kristallinischen Modifikation I des Cholesterylca-

[1]) Ähnliche Ausbreitungserscheinungen, nur bei weitem weniger deutlich und intensiv als in diesem Fall, habe ich schon in andern Fällen beobachtet und in dem Buch Molekularphysik **1**, 356, Fig. 172 beschrieben. Besonders merkwürdig ist der vor kurzem (Physikal. Zeitschr. **7**, 2 Anmkg. [1]), 1906) beschriebene Fall bei Cholesterylformiat, welches ich ebenfalls Herrn F. M. Jaeger verdanke. Hier zeigt sich die Strömung schon ohne Zusatz eines Lösungsmittels an der Grenze der festen Kristalle gegen die fliessenden, aber nur bei der stabilen festen Modifikation. Bei unmittelbar daneben, ja sogar damit in Berührung befindlichen Kristallen einer der beiden labilen Modifikationen ist von der Strömung nichts zu sehen.

prinats erhalten. Tritt die Umwandlung derselben ein, so treten die Kristalle der Modifikation II in tangentialer Stellung auf, so dass die Kugel gewissermassen ein Aggregat von Kugelschalen wird. Das schwarze Kreuz bleibt dabei erhalten, an Stelle der radialen Streifung tritt dagegen eine ringförmige (Fig. 2).

Noch auffälliger beobachtete ich diese gegenseitige Orientierung der beiden fliessend-kristallinischen Modifikationen bei einem Präparat, welchem Eisessig zugefügt wurde. Die in diesen eintretenden papillenartigen Fortsätze von Modifikation I hatten an der Oberfläche radiale Struktur (Fig. 3), welche sich bei der Umwandlung, die sich nicht ganz bis zur Oberfläche erstreckte, in eine zu dieser parallel laufende Schichtung umwandelte.

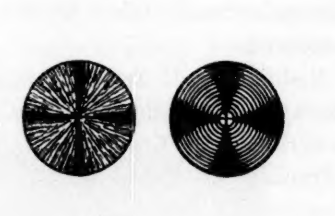


Fig. 2.

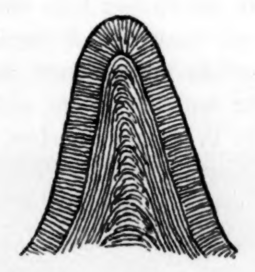


Fig. 3.

Ferner beobachtet man bei Präparaten ohne Lösungsmittel die regelmässige Orientierung da, wo die Modifikation I infolge von Strömung „ölige Streifen“ bildet. Nach der Umwandlung ist dort die Auslöschung der neu entstandenen Modifikation II ebenso einheitlich wie die von I, nur die Interferenzfarbe hat sich geändert, die öligen Streifen bleiben also bei der Umwandlung scheinbar erhalten. Von selbst bildet die Modifikation II solche Streifen nicht.

Hat man die Modifikation I durch Anpressen des Deckglases pseudoisotrop gemacht, so dass sie zwischen gekreuzten Nicols schwarz erscheint, so kündigt sich der Eintritt der Umwandlung an durch das Auftreten eines violett-blauen Farbenschimmers, welcher auch bei Beobachtung mit freiem Auge in gewöhnlichem Licht sichtbar wird, wenn man das Präparat auf einen dunkeln Hintergrund hält. Als Ursache dieser Erscheinung dürfte die Lösung der Modifikation II in der Modifikation I zu betrachten sein.

Je mehr sich bei der Abkühlung die Temperatur der Umwandlungstemperatur nähert, um so grösser wird der Gehalt dieser fliessend-kristallinischen Mischkristalle der beiden Modifikationen an Modifikation II,

bis diese schliesslich auskristallisiert. Wenn es möglich wäre, die Erscheinung auf dem Wege der Rechnung aus den optischen Gesetzen, d. h. auf Grund der Brechungsexponenten der beiden Modifikationen abzuleiten, könnte man aus der beobachteten Farbe das Mischungsverhältnis der beiden Modifikationen bei jeder Temperatur in der Nähe der Umwandlungstemperatur, dessen Abhängigkeit vom Druck usw. erfahren.

Um ein Urteil über den Grad der Doppelbrechung zu erhalten, benutzte ich, wie früher[1]) beschrieben, eine plankonvexe Linse als Deckglas, wodurch zwischen gekreuzten Nicols Newtonsche Farbenringe entstehen. Bei dem angewandten Krümmungshalbmesser lagen dieselben für Modifikation I ausserhalb des Gesichtsfeldes, die Doppelbrechung von Modifikation I ist also ausserordentlich schwach, bei Modifikation II erschienen die Farben I O. erst am Rande des Gesichtsfeldes, im Verhältnis zu den andern bekannten fliessend-kristallinischen Medien ist sie also ebenfalls nur schwach doppelbrechend.

Sehr auffällig zeigte sich bei Modifikation II der auch in andern Fällen (z. B. Ammoniumoleat, Paraazoxyzimtsäureäthylester usw.) beobachtete orientierende Einfluss der adsorbierenden Kraft der Glasflächen, insbesondere bei relativ dünnen Präparaten. Kaum ist die Modifikation II als Aggregat zwischen gekreuzten Nicols hell erstrahlender Kristallindividuen entstanden, so scheinen diese wieder spurlos zu verschwinden, das Gesichtsfeld kann völlig dunkel werden. Im ersten Momente könnte man an Umwandlung in eine isotrope Modifikation denken, indes tritt das Verschwinden gleichzeitig an den verschiedensten Stellen ein, und durch einen Druck mit der Präpariernadel auf das Deckglas, wobei alsbald helleuchtende „ölige Streifen" auftreten, überzeugt man sich leicht, dass die Masse nur pseudoisotrop geworden ist, d. h. dass sie optisch einachsig ist, und die optische Achse an allen Stellen senkrecht zur Glasfläche steht.

Meist bleiben hierbei einzelne helle Stellen übrig. Beispielsweise werden die Ringe, in welche ein scheibenförmiger Sphärokristall der fliessend-kristallinischen Modifikation I bei der Umwandlung in die Modifikation II zerfällt, wie oben S. 751 bemerkt wurde, im allgemeinen nicht alle gleichzeitig verschwinden, sondern es wird z. B. einer übrig bleiben, welcher sich seinen optischen Eigenschaften nach verhält wie ein kreisförmig zusammengebogener Kristall, d. h. vier dunkle Stellen aufweist. Bleibt nur das Zentrum des Sphärokristalls übrig, so hat man einen leuchtenden Punkt mit schwarzem Kreuz. Mit der Zeit nimmt

---

[1]) O. Lehmann, Drud. Ann. **18**, 796 (1905).

die Zahl der hellen Stellen meist von selbst immer mehr ab, namentlich aber dann, wenn man wiederholt erwärmt und abkühlt.

Auf solche Weise lassen sich grosse Flächen pseudoisotrop machen, so dass das ganze Gesichtsfeld vollkommen dunkel erscheint. Erwärmt man, so tritt Rückverwandlung in die Modifikation I ein, wobei dieselbe in eigentümlich gekrümmten, wurm- oder haarähnlichen Gebilden auftritt, die zu den gewöhnlichen Kristallen sich verdicken (Fig. 4). Sie erscheinen an allen den Stellen, wo sie den Nicoldiagonalen parallel laufen, dunkel. An eine Luftblase[1]) setzen sie sich radial an, verlaufen aber dann meist gekrümmt (Fig. 5) oder spalten sich. Man kann sie wohl als fliessend-kristallinische „Trichiten" bezeichnen, zumal da sie sich mit ähnlich blitzartiger Geschwindigkeit bilden wie gewöhnliche Trichiten, so dass man ihr Wachstum schwer verfolgen kann. Es empfiehlt sich dabei die Erwärmung nicht durch Regulierung der Heizflamme, sondern durch Abschwächung des kühlenden Luftstroms zu bewirken.



Fig. 4.

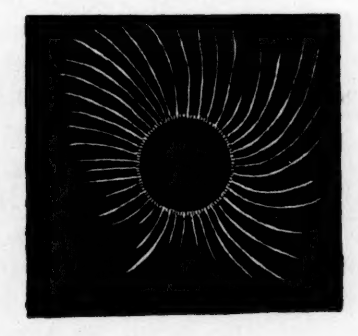


Fig. 5.

Wird die neu entstandene Modifikation I abgekühlt, so wandelt sie sich in der Regel direkt wieder in die pseudoisotrope Form der Modifikation II um.

Zur weitern Prüfung, ob die beiden Modifikationen I und II nicht nur verschiedene „Aggregatzustände" wie die doppelbrechende und die eben besprochene pseudoisotrope Art der Modifikation II sind, sondern

[1]) Die Modifikation I hat grosse Neigung, an Luftblasen aufzutreten, und umgibt diese in Form heller Ringe mit den dem schwarzen Kreuz entsprechenden dunkeln Stellen. Auch hier lässt sich Ähnliches beobachten. Bei der Umwandlung in Modifikation I nehmen die Ringe ausser der Interferenzfarbe eine gröbere radiale Streifung an, sodann werden sie, von der Luftblase beginnend, plötzlich schwarz, d. h. pseudoisotrop.

molekular verschiedene, im Verhältnis der „Dimorphie" stehende Stoffe, habe ich weiter den Einfluss von Beimischungen untersucht, welcher sich nach den bei festen Mischkristallen gefundenen Ergebnissen[1]) in der Erhöhung oder Verminderung der Stabilität der einen oder andern geltend machen musste. Dass solche wirklich eintreten kann, zeigt schon der oben erwähnte Versuch, dass Zusatz von Anilin die Modifikation I, Zusatz von Amylalkohol die Modifikation II stabiler macht.

Da die Kristallindividuen der letztern denjenigen des Cholesteryloleats ähnlich sehen, machte ich zunächst einen Versuch, isomorphe Mischungen mit diesem herzustellen. Derselbe gelang auch anscheinend vollkommen, es konnten alle Übergänge von den Kristallen der reinen Modifikation II des Caprinats bis zu den fliessenden Kristallen des Oleats hergestellt werden. Die letztern lassen sich von den erstern theoretisch leicht unterscheiden bei raschem Erwärmen, da sie nicht die Fähigkeit haben, in die Modifikation I überzugehen; praktisch stellt sich aber der Ausführung des Versuchs der Umstand störend in den Weg, dass die Oleatkristalle keine kompakte Masse bilden, weil sich die überschüssige adhärierende Ölsäure nicht beseitigen lässt. Wäre dies nicht der Fall, so liesse sich das Mischungsverhältnis ermitteln, bis zu welchem die Umwandlung noch möglich ist.

Gerade umgekehrt wie Oleat verhielt sich eine Beimischung von Cholesterylcapronat (von Jaeger), dessen fliessend-kristallinische Modifikation anscheinend mit der Modifikation I des Caprinats isomorph ist; wenigstens konnte man, wenn die beiden Stoffe in Kontakt gebracht wurden, die Grenze nicht erkennen. Die bei der Abkühlung eintretende Umwandlung der Modifikation I des Caprinats setzte sich nur bis in die Mischzone fort. Bereits bei Annäherung an dieselbe machte sich eine Änderung des Verhaltens insofern geltend, als die neu auftretende Modifikation II sofort vollkommen in die pseudoisotrope Form überging, das Gesichtsfeld also dunkel wurde. Erst an Orten mit relativ viel Capronat traten wieder haltbare helle Kristalle der Modifikation II auf, welchen ein schöner, regenbogenfarbiger Saum voranschritt, die violette Zone nach aussen, d. h. gegen das Capronat hin gerichtet. Hier tritt also, wie die Farbenerscheinung beweist, die Umwandlung wohl noch in Lösung ein, die vor der Erstarrung erzielte Konzentration reicht aber nicht zu zur Ausscheidung von Kristallen. Die farbige Mischzone erhielt sich lange auch bei gewöhnlicher Temperatur, d. h. im überkühlten Zustande,

[1]) O. Lehmann, Wied. Ann. **24**, 8. 11. 12. 13. 14 (1885); **25**, 176 (1885); Zeitschr. f. Kristallogr. **10**, 325. 327. 341 (1885); **12**, 383 (1887); Molekularphysik **1**, 788—793 (1888).

die von beiden Seiten her heranwachsenden Kristalle der festen Modifikation der beiden Substanzen vermochten nur langsam in die Mischzone vorzudringen.

War sie wirklich erstarrt, und wurde nun wieder erwärmt, so trat lange vor der Umwandlung der kompakten Kristalle der reinen Substanzen in die fliessend-kristallinische Modifikation diese Umwandlung in der Mischzone ein. Hieraus folgt, dass der von mir früher gefundene Satz[1]), der Schmelzpunkt zweier Körper könne sich schon erniedrigen, wenn dieselben einfach in Kontakt gebracht werden, nicht nur für den gewöhnlichen Schmelzpunkt gilt, sondern auch für die Temperatur der Umwandlung in eine fliessend-kristallinische Modifikation.

Beobachtet man das Fortschreiten der regenbogenfarbigen Zone in der Mischsubstanz, so erkennt man leicht, dass es nicht gleichmässig geschieht, sondern wesentlich rascher an den Stellen, die durch Strömung infolge der Homöotropie einheitliche Struktur angenommen haben und durch ölige Streifen begrenzt sind. Es entstehen gewissermassen Auswüchse in diese in der Regel sich mehrfach verästelnden „Strassen" hinein.

Cholesterylformiat (von Jaeger) scheint ebenfalls in der aus seiner Schmelze bei Überkühlung sich ausscheidenden fliessend-kristallinischen Modifikation der Modifikation I von Cholesterylcaprinat isomorph zu sein. Bringt man die beiden Schmelzen in Kontakt, so bildet sich beim Abkühlen zunächst die fliessend-kristallinische Modifikation I des Caprinats und wächst papillenartig (infolge von Kontaktbewegung?) in die Schmelze des Formiats hinein, darauf bildet sich auch dort die fliessend-kristallinische Modifikation, die sich dem Aussehen nach nicht von der erstern unterscheidet. Bei inniger Mischung der beiden Schmelzen treten die papillenartigen Auswüchse nicht auf, die Bildung der fliessenden Kristalle setzt sich ohne Aufenthalt in das Formiat hinein fort, und es ist ohne weiteres nicht möglich, die Grenze anzugeben. Bei der Umwandlung des Caprinats in die Modifikation II vermag diese nicht in die Mischzone hinein vorzudringen. Durch die Beimischung des Formiats ist somit die Umwandlung der Modifikation I erschwert, ihre Stabilität erhöht. Da wo beide Stoffe etwa in gleicher Menge vorhanden sind, sieht man in der Mischzone eine schöne regenbogenfarbige Zone auftreten, das Violett gegen die Seite des Formiats gewendet, das Rot gegen die des Caprinats. Dazwischen befinden sich alle übrigen Farben des Spektrums. Besonders schön erscheint sie, wenn die Masse

---

[1]) O. Lehmann, Wied. Ann. **24**, 1 (1885).

durch Drücken auf das Deckglas mittels der Präpariernadel in Strömung versetzt und hierdurch pseudoisotrop gemacht wird.

Noch schöner als in den beiden genannten Fällen zeigt sich das Auftreten der regenbogenfarbigen Zone bei Zumischung von Paraazoxyphenetol, besonders wenn man relativ dicke Präparate verwendet und die Modifikation I zunächst durch wiederholtes Drücken mit der Präpariernadel auf das Deckglas durchknetet, so dass sie zwischen gekreuzten Nicols als schwarze Masse durchzogen von einem Netzwerk „öliger Streifen" erscheint.

Die fliessenden Kristalle der Modifikation II setzen sich an die zuerst auftretenden nadelförmigen Kristalle des festen Paraazoxyphenetols an, welche sich schon bald nach ihrer Entstehung mit einem regenbogenfarbigen Saum umgeben, die violette Zone nach aussen, die rote nach innen gerichtet. Bei besonders dicken Präparaten kann diesem ersten Saum ein zweiter nach innen folgen mit gleicher Reihenfolge der Farben, aber geringerer Sättigung derselben, oder die den Kristallen unmittelbar anliegende Zone erscheint grau[1]). Bei Drehung des Analysators oder Polarisators bemerkt man dann erhebliche Drehung der Polarisationsebene.

Da in den Höfen der Kristalle, wie ich gezeigt habe[2]), die Konzentration bezüglich der auskristallisierenden Substanz geringer ist als fern davon, muss man sich die Erscheinung, dass dort die Modifikation II zuerst auftritt und bei konstanter Temperatur sich ebenso wie auch die farbige Zone nicht ausbreitet, in der Weise deuten, dass durch die Anwesenheit des Paraazoxyphenetols die Stabilität der Modifikation I um so mehr erhöht wird, je höher die Konzentration, und zwar nicht nur hinsichtlich der Ausscheidung von Kristallen der Modifikation II, sondern auch hinsichtlich ihrer Bildung vor der Ausscheidung als Lösung in der Modifikation I.

Bei Zumischung von viel Paraazoxyphenetol[3]) verschwindet die Modifikation I, es bleibt nur die Modifikation II übrig, welche mit der flüssig-kristallinischen Modifikation des Phenetols fein schraffierte ellip-

[1]) Es ist zweckmässig, bei Ausführung des Versuchs gleichzeitig die Heizflamme und den kühlenden Luftstrom wirken zu lassen und die Temperaturerniedrigung, welche das Auftreten der farbigen Höfe bedingt, lediglich durch Verstärkung des Luftstroms zu erzeugen.

[2]) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. **1**, 433 (1877).

[3]) Gelegentlich sei bemerkt, dass beigemischtes Paraazoxyphenetolanisol in fast kreisförmig zusammengekrümmten eisblumenähnlichen Strahlen aus der fliessend-kristallinischen Modifikation des Cholesterylcaprinats sich ausscheidet, was sich mit Vorteil zur Demonstration gekrümmter Kristalle verwerten lässt.

soidische Schichtkristalltropfen bildet ähnlich wie sie bei Mischungen dieses Stoffs mit Cholesterylbenzoat entstehen.

Cholesterylcaprylat. Nachdem die beschriebenen Versuche zu dem Ergebnis geführt hatten, dass das Cholesterylcaprinat zwei fliessend-kristallinische Modifikationen besitze, lag die Vermutung nahe, gleiches möchte auch bei den andern chemisch verwandten Stoffen der Fall sein, welche mir von Herrn Jaeger zur Verfügung gestellt worden waren. Die Untersuchung hatte in der Tat bei mehrern derselben den erwarteten Erfolg. Dahin gehört das Cholesterylcaprylat, Schmelzpunkt (nach Jaeger) 106·2°. Anfänglich schien es zum gedachten Zwecke wenig geeignet zu sein, da es sich nur aus der überkühlten Schmelze flüssig-kristallinisch ausscheidet und dann zu einer festen Modifikation erstarrt, welche beim Erwärmen nicht wieder flüssig-kristallinisch wird[1]).

Beobachtet man die mit Deckglas bedeckte Schmelze auf dem Objektträger des Mikroskops mit freiem Auge, so sieht man nach Eintritt der Überkühlung ähnlich wie in andern Fällen einen hellblaugrauen Schimmer auftreten, entsprechend der Bildung der Modifikation I, später einen violettblauen, eingesäumt von den Regenbogenfarben. Unter dem Mikroskop kann man leicht konstatieren, dass zwei fliessend-kristallinische Modifikationen auftreten, ganz wie bei Cholesterylcaprinat, indes von kurzer Lebensdauer. Mischt man etwas Paraazoxyphenetol bei, so wird bei passendem Mischungsverhältnis die Modifikation II in grosser Vollkommenheit pseudoisotrop, so dass das ganze Gesichtsfeld schwarz erscheint.

Beim Erwärmen treten zunächst einzelne bogen- oder wurmförmig gestaltete Kristalle der Modifikation I auf, sodann wandelt sich die ganze Masse in diese Modifikation um, wird also gesprengelt grau.

Bei Zusatz von relativ viel Paraazoxyphenetol bilden sich sehr schöne ellipsoidische Kristalltropfen (auch Zwillinge, Drillinge usw.) mit sehr starker Drehung der Polarisationsebene. Das Präparat eignet sich geradezu als Demonstrationsobjekt für solche ellipsoidische Tropfen.

[1]) Hiernach wäre die flüssig-kristallinische Modifikation als monotrop zu bezeichnen. Der Umstand, dass bei so nahe verwandten Präparaten die entsprechenden Modifikationen bei dem einen enantiotrop, bei dem andern monotrop sind, spricht zugunsten der Auffassung, dass enantiotrope und monotrope Modifikationen nicht grundsätzlich voneinander verschieden sind, wie ich in meiner ersten Arbeit (1876) angenommen hatte. Vermutlich kann bei diesen Präparaten der von mir früher zur Entscheidung der Frage projektierte Versuch ausgeführt werden, lediglich durch Wirkung des Druckes eine enantiotrope Modifikation in eine monotrope überzuführen oder umgekehrt. Beim Caprinat ist die Mod. I von 90·6 bis 82·2° enantiotrop zur festen, von hier bis zur Umandlung in Mod. II (etwa 70°) monotrop!

Vorzüglich geeignet zur Erzeugung der pseudoisotropen Masse und zur Demonstration der wurmförmigen fliessenden Kristalle der Modifikation I, die in derselben beim Erwärmen auftreten, ist eine Mischung von Cholesterylcaprylat und -caprinat.

Cholesterylisovalerat (Schmelzpunkt nach Jaeger 110°). Auch hier erhält man fliessende Kristalle nur aus der überkühlten Schmelze. Bei Beobachtung mit freiem Auge sieht man wie im vorigen Fall erst einen hellblaugrauen Schimmer, sodann einen violettblauen, welcher der Erstarrung[1]) vorangeht. Nach dem oben Gesagten kann man hieraus schliessen, dass die Modifikation II sich wohl in Lösung bilden kann, dass sie aber die Sättigungskonzentration nicht erreicht, und letzteres vielleicht möglich wäre, wenn ein geeigneter Stoff beigemischt würde. Dies fand sich in der Tat bestätigt. Es genügt ein geringer Zusatz von Paraazoxyphenetol. Die alsdann beim Abkühlen entstehende Modifikation II gleicht ganz der des Cholesterylcaprinats. Wie diese wird sie sich selbst überlassen bald pseudoisotrop, das heisst bis auf einige helle Flecke zwischen gekreuzten Nikols dunkel.

Beim Erwärmen tritt die Rückumwandlung in die graue fliessend-kristallinische Modifikation I ein. Bei einem gewissen günstigsten Gehalt an Paraazoxyphenetol wird die Masse sofort bei Bildung der Modifikation II im ganzen Gesichtsfeld schwarz, ohne dass helle Flecke hervortreten, beim Wiedererwärmen geht diese wieder in die gesprengelt-grau erscheinende Modifikation I über. Drückt man auf das Deckglas, während die Modifikation II pseudoisotrop ist, so treten momentan die „öligen Streifen" hell hervor, ein Beweis, dass keine wirkliche Isotropie vorhanden ist.

Der die Stabilität erhöhende Einfluss des Paraazoxyphenetols zeigt sich auch darin, dass sich die fliessenden Kristalle der Modifikation I in dieser Mischung nicht nur beim Überkühlen der Schmelze, sondern auch beim Erhitzen der festen Kristalle bilden, dass also die Modifikation I enantiotrop wird. Mit viel Paraazoxyphenetol bilden sich wie beim Caprinat ellipsoidische oder zweispitzige Misch- oder Schichtkristalle, indes nur klein.

Ähnlich die Stabilität erhöhend wirkt auch ein Zusatz von Paraazoxybenzoesäureäthylester, und zwar ist der Einfluss ein gegenseitiger, das heisst es wird auch die Stabilität der fliessenden Kristalle dieses

[1]) Die feste Modifikation ist ebenfalls labil und wandelt sich beim Wiedererwärmen teilweise in eine stabile, in kleinen Kristallen auftretende um. Die Umwandlung vollzieht sich nur langsam, so dass die Kristalle leicht vor der vollständigen Umwandlung schmelzen

Zusatzes erhöht. Die Mischbarkeit scheint eine vollkommene zu sein, denn man kann, wenn man die Schmelzen beider Stoffe in Berührung bringt, keine Grenze der fliessend-kristallinischen Modifikationen erkennen.

Im Gegensatz hierzu wirkt ein Zusatz von Cholesterylisobutyrat ungünstig, es treten keine fliessenden Kristalle auf, weder solche der einen, noch der andern Substanz.

Paraazoxyzimtsäureäthylester und Paraazoxybenzoesäureäthylester haben gleichen Einfluss. Ihre fliessend-kristallinische Modifikation scheint isomorph zu sein mit der Modifikation II des Cholesterylisovalerats, das heisst mit demselben Mischkristalle in allen Verhältnissen zu bilden. „Scheinbar lebende Mischkristalle“[1]) wurden nicht erhalten.

Ein Zusatz von Anisaldazin wirkt nur insofern bemerkenswert, als Kristalltropfen dieser Substanz mit starker Drehung der Polarisationsebene erscheinen, welche jedenfalls Mischkristalltropfen sind. Zusatz von Methoxyzimtsäure war ohne Einfluss.

An der Grenze gegen Cholesteryloleat erscheint (namentlich nach dem Anpressen des Deckglases mit der Präpariernadel) die violette Farbenerscheinung auch bei gewöhnlicher Zimmertemperatur dauernd, so dass sie bequem untersucht werden kann.

Cholesterylisobutyrat (Schmelzpunkt nach Jaeger 127°). Diese Substanz ist deshalb ganz besonders merkwürdig, weil sie im reinen Zustand überhaupt nicht in einer fliessend-kristallinischen Modifikation auftritt. Auch hier hatte ein Zusatz von wenig Paraazoxyphenetol den Erfolg, dass sogar zwei solche Modifikationen zum Vorschein kamen, die ganz denjenigen der oben besprochenen Stoffe gleichen. Die aus der isotropen Schmelze beim Abkühlen sich zuerst ausscheidende Modifikation I tritt in sehr kleinen, eine zusammenhängende, zwischen gekreuzten Nicols gesprengelt grau erscheinende Masse, bildenden Individuen auf. Beim wiederholten Andrücken des Deckglases mit einer Präpariernadel wird sie pseudoisotrop (schwarz) mit öligen Streifen. Der beim Abkühlen entstehenden Modifikation II schreitet die in den Farben des Regenbogens erglänzende Zone voraus, Violett nach aussen, das heisst gegen die schwarze Modifikation I gewendet. Beim Erwärmen geht die Umwandlung zurück. Sich selbst überlassen, wird die Modifikation II pseudoisotrop. Ist der Gehalt der Masse an Paraazoxyphenetol so gross, dass sich feste Kristalle dieses Stoffes ausscheiden, so sieht man die beiden fliessend-kristallinischen Modifikationen sich zunächst an der Oberfläche und im Hofe dieser Kristalle sich bilden. Dann erhält man auch vereinzelte Kristallindividuen der Modi-

[1]) Siehe O. Lehmann, Archiv für Entwicklungsmechanik (3) 21 (1906).

fikation II in Form länglicher, an beiden Enden spitz auslaufende Stäbchen, welche leicht zusammenfliessen und sich eventuell zu Zwillingen und Drillingen vereinigen. Weiter gesteigerter Zusatz von Paraazoxyphenetol lässt sie der Länge nach zusammenschrumpfen und die spitzen Enden verschwinden, das heisst er bedingt die Entstehung ellipsoidischer Kristalltropfen wie bei Cholesterylcaprinat usw.

Bei ausgedehntern Aggregaten solcher schraffierten Tropfen sind die quadratischen hellern Flecke auffallend, in welchen verschiedene Schraffierungsrichtungen zusammenstossen.

Auch durch Zusatz von wenig Paraazoxyzimtsäureäthylester konnte das Auftreten der grauen fliessend-kristallinischen Modifikation I (das heisst der Mischung mit dem genannten Zusatz) erzwungen werden, umgekehrt scheinen auch die fliessenden Kristalle des letztern etwas Cholesterylisobutyrat aufzunehmen. Dieselben treten in besser ausgebildeten, glatten Individuen auf. Die als „scheinbar lebende Kristalle" bezeichneten Gebilde konnten nicht erhalten werden.

Bei Zusatz von Paraazoxybenzoesäureäthylester trat die graue Masse nicht auf. Die eigentümliche Form der fliessenden Kristalle des Zusatzes, ihre besonders grosse Neigung, Ringe um Luftblasen zu bilden, eigentümliche fazettierte Zylindergebilde usw. lässt darauf schliessen, dass sie wenigstens in geringer Menge Cholesterylisobutyrat aufgenommen haben.

Cholesterylvalerat (normal) wird nach Jaeger fliessend-kristallinisch bei 89·6°, isotrop flüssig bei 99·3°. Bei Beobachtung mit freiem Auge sieht man, wie im vorigen Fall, erst einen hellblauen Schimmer, dann den violettblauen, welche aber beim Deformieren der Masse durch Andrücken des Deckglases unmittelbar aufeinander folgen. Aus der reinen Schmelze wurde nur die fliessend-kristallinische Modifikation I erhalten, Zusatz von Paraazoxyphenetol ermöglichte aber, wie zu erwarten, die Existenz der Modifikation II nachzuweisen, wenn auch mit einiger Mühe. Sie erscheint erst unmittelbar vor dem Erstarren an solchen Stellen, wo die Farbe in Rot übergeht. Zusatz von viel Paraazoxyphenetol hatte wie in den andern Fällen die Bildung ellipsoidischer schraffierter Mischkristalltropfen usw. zur Folge.

Werden die Schmelzen von Cholesterylvalerat und -caprinat in Berührung gebracht, so schreitet die in letzterm eintretende Umwandlung der Modifikation I in II nur bis zur Grenze vor. Bei Erstarrung des Cholesterylvalerats bilden sich zunächst labile Kristalle, die beim Erwärmen in undeutliche kleine Kriställchen der stabilen Modifikation zerfallen.

Cholesterylpropionat verhält sich ganz ähnlich wie das vorige. Auch hier konnte die Existenz der zweiten fliessend-kristallinischen Modifikation nur durch Zusatz von Paraazoxyphenetol nachgewiesen werden, und sie erschien nur kurz vor dem Erstarren an vereinzelten Stellen angekündigt durch das Auftreten der roten Farbe.

Ist nun, wie man aus all diesen Beobachtungen schliessen kann, die besprochene Farbenerscheinung die Folge des Vorhandenseins der fliessend-kristallinischen Modifikation II in der Modifikation I im gelösten Zustand, so wird man die Existenz derselben auch bei allen denjenigen Cholesterylpräparaten vermuten dürfen, welche die Farbenerscheinung zeigen, wenn es auch bisher nicht geglückt ist, sie isoliert zu erhalten. Hierher gehört namentlich das Cholesterylbenzoat, welches den Ausgangspunkt der Untersuchungen bildete, sowie das Cholesterylacetat, welche beide die Farbenerscheinung bei Zusatz von Paraazoxyphenetol ausserordentlich schön zeigen[1]).

Bei dem Cholesterylbenzoat konnte ich die Modifikation II direkt erhalten durch Anwendung von Oliven- oder Mandelöl als Lösungsmittel[1]), doch nur für sich allein ohne die Modifikation I, so dass, da sich die Kristalle beim Erwärmen vor der Umwandlung in letztere auflösten, nur aus dem Grade der Doppelbrechung, der Zähigkeit und der Grösse der Individuen geschlossen werden konnte, dass tatsächlich Modifikation II vorliegt. Vermutlich bildet sich bei Zusatz des Öls etwas Cholesteryloleat, so dass die Kristalle in Wirklichkeit als Mischkristalle mit dem Oleat aufzufassen sind.

Die ellipsoidischen schraffierten Mischkristalltropfen, welche bei Vermischung des Benzoats oder Acetats mit viel Paraazoxyphenetol auftreten, sind aufzufassen als Mischungen der Modifikation II mit der flüssig-kristallinischen Modifikation des Phenetols. Das Auftreten der Farben erklärt sich wohl dadurch, dass sie ausserdem Modifikation I enthalten.

Einige weitere Präparate dieser Art sind folgende:

Cholesterylcapronat. Es ist nach Jaeger fliessend-kristallinisch zwischen 91·2° und 100·1° und zeigt beim Abkühlen der Schmelze sowohl den hellblaugrauen, wie den violettblauen Farbenschimmer. Letzterer erscheint indes erst unmittelbar vor dem Erstarren. Bei Zusatz von viel Paraazoxyphenetol entstehen die ellipsoidischen Kristalltropfen usw. Ganz ebenso verhält sich:

Cholesterylbutyrat. Es wird nach Jaegers Beobachtungen flies-

---

[1]) S. a. O. Lehmann, Verhandl. d. d. physik. Ges. 8, 143 Anm. [1]) (1906).

send-kristallinisch bei 92·8° und isotrop-flüssig bei 108·4°. Bei reichlichem Zusatz von Anisaldazin entstehen kleine, fein schraffierte (Zwillings-)Tropfen mit kräftiger Drehung der Polarisationsebene, doch erstarren sie rasch und eignen sich wenig zu genauerer Beobachtung. Ausgezeichnet schön — für Demonstration besonders geeignet, weil lange andauernd — zeigt die Farbenerscheinungen eine Mischung von Cholesterylbutyrat mit Paraazoxyanisolphenetol, wenn man, sobald die fliessenden Kristalle sich bilden, die Masse durch Andrücken des Deckglases mit einer Präpariernadel deformiert.

Cholesterylformiat hat nach Jaeger den Schmelzpunkt 96·5° und tritt nur als labile (monotrope) fliessend-kristallinische Modifikation aus der überkühlten Schmelze auf. Beim Erstarren beobachtete ich die Bildung von drei festen Modifikationen. Die am schwersten schmelzende gewöhnliche stabile Modifikation erscheint in grobstrahligen Sphärokristallen. Neben diesen bilden sich in der Regel feinstrahlige Sphärokristalle der am leichtesten schmelzenden labilsten Modifikation. Beim Erwärmen kommen vereinzelte dünne Blättchen einer gleichfalls labilen dritten Modifikation zum Vorschein, deren Schmelzpunkt zwischen denjenigen der beiden andern liegt. Nach und nach werden alle labilen Kristalle von den stabilen (im festen Zustand) aufgezehrt.

Setzt man Paraazoxyphenetol zu, so bilden sich ellipsoidische oder nahezu kugelförmige Schichtkristalltropfen, deren Schraffierung aber so fein ist, dass sie nicht erkannt werden kann. Zwischen gekreuzten Nicols zeigt sich starke Drehung der Polarisationsebene, namentlich in der Nähe der wachsenden festen Kristalle des Paraazoxyphenetols, welche zuweilen von einer regenbogenfarbigen Aureole umgeben sind, von den Kristallen beginnend mit Dunkelviolett, dann durch Blau, Hellblau, Grün, Gelb, nach aussen übergehend in Rot, welches aber erst bei Drehung des Polarisators um einen gewissen Winkel in voller Sättigung erscheint.

Auffallend ist, dass bei den chemisch ähnlichen Phytosterylverbindungen, welche ebenfalls von Jäger dargestellt wurden, die Farbenerscheinung fehlt, und nur bei einer derselben eine fliessend-kristallinische Modifikation nachgewiesen werden konnte. Diese ist das

Phytosterylvalerat (normal). Es schmilzt nach Jäger bei 67°; kühlt man die Schmelze rasch ab, so schmilzt sie bei 30°, nach 24 Stunden wieder bei 67°. Die fliessend-kristallinische Modifikation wurde von Jäger bei starker Überkühlung der Schmelze erhalten. Ich konnte dies durch mikroskopische Beobachtung bestätigen. Man muss einige Zeit nach dem Schmelzen und Abkühlen des Präparats warten, bis die

fliessenden Kristalle auftreten. Eine Farbenerscheinung ist nicht zu beobachten. Erwärmt man etwas, bis nur noch einzelne Fragmente übrig sind, und kühlt abermals ab, so wachsen diese ohne Zusatz eines Lösungsmittels zu schönen, einzelnen Individuen aus, welche etwa denjenigen des Cholesteryloleats oder des aus Olivenöl kristallisierten Cholesterylbenzoats gleichen. Mit reichlichem Zusatz von Paraazoxyphenetol bilden sich grosse ellipsoidische oder runde Kristalltropfen mit unsichtbarer Schraffierung, welche die Polarisationsebene des Lichtes drehen. Auch die fliessenden Kristalle des Phytosterylvalerats erhalten grössere Dimensionen und etwas verändertes Aussehen. Ein Zusatz von Paraazophenetol statt des vorigen bewirkt deutliche dichroitsche Färbung der fliessenden Kristalle. Auch Paraazoxyphenetolanisol vermögen dieselben aufzunehmen und werden dadurch wesentlich haltbarer.

Phytosterylformiat tritt sowohl nach den Beobachtungen von Jaeger, wie nach den meinigen im reinen Zustand nicht in fliessenden Kristallen auf. Ein hellblauer Schimmer, welcher der Erstarrung vorhergeht, ist bedingt durch das Auftreten einer sehr schwach doppelbrechenden, in Sphärokristallen sich ausscheidenden labilen festen Modifikation. Bei Zumischung von Cholesterylformiat bilden augenscheinlich die fraglichen, schwach doppelbrechenden Sphärokristalle Mischungen in allen Verhältnissen mit den ähnlich aussehenden festen Sphärokristallen des Cholesterylformiats. An der Grenze entstehen solche, welche auf der einen Hälfte des Aussehen derjenigen des Cholesterylformiats haben, auf der andern denjenigen des Phytosterylformiats gleichen. Die fliessenden Kristalle zeigen an der Grenze stärkere Doppelbrechung und bilden grössere Individuen. Dass dem Phytosterylformiat wenigstens die fliessend-kristallinische Modifikation II zukommt, kann man schliessen aus dem Auftreten ellipsoidischer Kristalltropfen bei Zumischung von Paraazoxyphenetolanisol.

Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, dass auch noch bei andern Verbindungen Farbenerscheinungen beobachtet worden sind, welche wohl in gleicher Weise durch Zumischung verstärkt werden könnten, nämlich bei Cholesterylchlorid[1]), Cholesterylamin[2]), Silbersalz der Cholesterinsäure[3]) und Hydrocarotinbenzoat[4]).

---

[1]) Planer, Lieb. Ann. **118**, 25 (1861).
[2]) Löbisch, Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 513 (1872).
[3]) Latschinoff und Walitzky, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1803 (1885).
[4]) Reinitzer, Sitzungsber. der Wien. Akad. **94**, 719 (1886).

Anmerkung während der Korrektur:

Inzwischen ist die ausführliche Mitteilung von Herrn F. M. Jaeger über die besprochenen Verbindungen des Cholesterins erschienen in den Berichten der Königl. Akademie der Wissenschaften in Amsterdam, englische Ausgabe vom 21. August 1906. Herr Prof. Vorländer in Halle schreibt mir, datiert vom 1. September 1906, dass es ihm gelungen sei, zwei Substanzen aufzufinden, welche je in zwei fliessend-kristallinischen Modifikationen auftreten, die sich auch durch ihre Farbe (hell und dunkel) unterscheiden. Die dunkle anisotrope Flüssigkeit kann auch durch Druck in die helle isotrope übergeführt werden. Bezüglich der Farbenerscheinungen bei den Cholesterinverbindungen teilt mir Herr Dr. Siedentopf mit, dass sie nach seiner Ansicht sich in gleicher Weise deuten lassen wie die Farben der Monochrome von Christiansen (1884), d. h. durch Übereinstimmung des Brechungsverhältnisses für eine bestimmte Farbe. Diese betreffenden Strahlen werden nicht reflektiert, sowie zwischen gekreuzten Nicols ausgelöscht.

Karlsruhe, 13. Juli 1906.

Druckfehlerberichtigung.

In der Abhandlung: „Zur Theorie der elektromotorischen Kräfte in mehrphasigen und nicht-wässerigen einphasigen Systemen" von E. Abel, Diese Zeitschrift **56**, 5. Heft, Seite 612

muss es auf Seite 623, erste Zeile von oben heissen:

„Wohl aber ist — durchweg *m*-Wertigkeit vorausgesetzt —".

Seite 623, vierte Zeile von oben:

„naturgemäss auch auf vom elektrischen Wege unabhängige Weise festlegbar".

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN,
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEFF UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG,
W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD und J. H. VAN 'T HOFF

LVI. BAND. 6. HEFT

MIT DEM BILDNISSE VON STANISLAO CANNIZZARO,
[illegible] TITEL UND INHALT ZUM 56. BAND

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN